



Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommés hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia*

Clément Saidou

► To cite this version:

Clément Saidou. Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommés hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia*. Autre. Université de Grenoble; Université de Ngaoundéré (Cameroun), 2012. Français. NNT : 2012GRENI080 . tel-00870761

HAL Id: tel-00870761

<https://theses.hal.science/tel-00870761>

Submitted on 8 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Procédés, Energétique**

Et de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NGAOUNDÉRE

Spécialité : **Sciences Alimentaires Nutrition / Physico-Chimie Alimentaire**

Présentée par : **Clément SAIDOU**

Thèse dirigée par : **Robert NDJOUENKEU** (Cameroun) et **Denis ROUX** (France)

Co-dirigée par : **Jean Bosco TCHATCHUENG** (Cameroun) et **Nadia EL KISSI** (France)

Préparée au sein du **Laboratoire de Rhéologie et Procédés, Ecole doctorale d'Ingénierie Matériaux Mécanique Energétique Environnement Procédés Production(France)**

et du **laboratoire de Physico-chimie Alimentaire** dans la **Formation doctorale de Sciences Alimentaires-Nutrition (Cameroun)**

**Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles
des gommés hydrocolloïdes des écorces de
Triumfetta cordifolia (tiliacée) et de *Bridelia
thermifolia* (Euphorbiacée).**

Thèse soutenue publiquement le **lundi 19 novembre 2012**

devant le jury composé de :

Mme. Andrée VOILLEY

Professeur, AGROSUP Dijon, Rapporteur

Mme Emira MEHINAGIC

Directrice de Recherches, École supérieure d'agriculture d'Angers, Rapporteur

Mme Claire BOISSET- HELBERT

Docteur Ingénieure, CERMAV - CNRS de Grenoble, Membre Invitée

Mme Nadia El Kissi

Directrice de Recherches, CNRS - Université de Grenoble, Co-directrice de thèse

M. Deniz GUNEZ

Research Scientist, Centre de recherche Nestlé, Membre

Denis ROUX

Maître de conférences, UJF Grenoble, Directeur de Thèse (France)

Robert NDJOUENKEU

Professeur, ENSAI, Université de Ngaoundéré, Directeur de Thèse (Cameroun)



TABLES DE MATIÈRES

PAGE DE SIGNATURE.....	vii
CERTIFICATION	viii
DÉDICACE.....	ix
REMERCIEMENTS	x
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xiii
LISTE DE TABLEAUX.....	xiv
LISTE DE FIGURES	xvi
RESUMÉ.....	xx
ABSTRACT.....	xxii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	6
I-1-) <i>Triumfetta cordifolia</i> et <i>Bridelia thermifolia</i> dans l'alimentation en Afrique	6
I-1-1-) Description botanique et morphologique	6
I-1-2-) Aires de production et de consommation	7
I-1-3- Formes d'utilisations et de consommation	8
I-1-4-) Composition chimique et fonctionnalité	11
I-2-) Les gommes alimentaires	12
I-2-1-) Définition et fonctionnalités	12
I-2-2-) Classification des gommes	13
I-2-3-) Extraction et purification des gommes d'origine végétale	15
I-2-3-1-) Extraction	15
I-2-3-2-) Purification des extraits bruts de gommes.....	15
I-2-4-) Propriétés fonctionnelles des gommes	17
I-2-4-1-) Propriétés épaississantes	17
I-2-4-2-) Les propriétés gélifiantes	18
I-2-4-3-) Propriétés stabilisantes	19

I-2-4-4-) Propriétés émulsifiantes et stabilisation des émulsions.....	20
I-2-5-) Structure et conformations des gommés polysaccharidiques.....	21
I-2-6-) Relation structure-fonctionnalités des gommés	23
I-3-) Rhéologie des gommés hydrocolloïdes.....	24
I-3-1-) Définition et concept de base	24
I-3-2-) Rhéologie des gommés en solution.....	27
I-3-2-1-) Rhéologie des gommés en régime diluée	27
I-3-2-2-) Rhéologie des gommés en régime concentrée	30
I-3-2-3-) Viscoélasticité des gommés	35
I-3-2-4-) Influences des conditions du milieu sur la viscosité des gommés	35
I-3-2-4-1-) Influence de la concentration	35
I-3-2-4-2-) Influence de la température.....	37
I-3-2-4-3-) Influences de la présence des charges et du pH du milieu.....	38
I-3-2-4-3-) Influence de la force ionique.....	39
I-3-3-) Applications alimentaires des gommés hydrocolloïdes	40
I-3-3-1-) Produits de cuisson.....	40
I-3-3-2-) Sauces et potages.....	41
I-3-3-3-) Produits laitiers.....	41
I-3-3-4-) Confiseries.....	42
I-3-3-5-) Les jus de fruits	42
I-3-3-6-) Utilisation des gommés en panification	42
CHAPITRE II : CARACTERISATION CHIMIQUE DES ECORCES DE <i>TRIUMFETTA</i>	
 <i>CORDIFOLIA</i> ET DE <i>BRIDELIA THERMIFOLIA</i> ET INFLUENCE DU	
 SECHAGE DE CES ECORCES SUR LES PROPRIETES	
 RHEOLOGIQUES DE LEURS EXTRAITS DE GOMMES.	46
II-1-) INTRODUCTION	46
II-2-MATERIEL ET METHODES	48
II-2-1-) Collecte et préparation des échantillons	48

II-2-2-) Caractérisation chimique des écorces	48
II-2-2-1-) Détermination de la teneur en protéines brutes.....	49
II-2-2-2-) Teneur en sucres solubles, en sucres totaux et en gommés	50
II-2-2-3-) Teneur en lipides.....	51
II-2-2-4-) Teneur en cendres totales et en quelques minéraux	52
II-2-2-4-1-) Teneur en cendres totales	52
II-2-2-4-2-) Teneur en minéraux	52
I-2-2-5-) Teneur en fibres brutes	53
II-2-3-) Extraction, purification et caractérisation chimiques des gommés.....	54
II-2-4-) Séchage des écorces	55
II-2-5-) Extraction des gommés des écorces séchées à différentes températures	57
II-2-6-) Analyses rhéologique des extraits de gommés.....	57
II-2-7-) Dosages des sucres libres des extraits de gommés.....	65
II-2-8-) Analyses statistiques	65
II-3-) RESULTATS ET DISCUSSION	66
II-3-1-) Composition chimique des écorces	66
II-3-2- Composition chimique des extraits de gommés brutes et purifiées	67
II-4-) Comportement des écorces au séchage	68
II-5-) Influence de la température de séchage des écorces sur les propriétés rhéologiques de leurs extraits aqueux.....	73
II-6-) Evolution de la teneur en sucres libres en fonction de la température de séchage .	75
II-7-) CONCLUSION PARTIELLE	76
CHAPITRE III : EXTRACTION ET CARACTERISATION CHIMIQUE ET RHEOLOGIQUE DES EXTRAITS DE GOMMES.....	78
III-1-) INTRODUCTION	78
III-2-) MATERIEL ET METHODES	79
III-2-1-) Matériel végétal	79
III-2-2-) Extraction des gommés.....	79

III-2-3-) Caractérisation chimique des extraits	81
III-2-3-1-) Identification et quantification des monosaccharides des extraits.....	81
III-2-3-2-) Isolement des polysaccharides des extraits 1 et détermination de leurs compositions.....	82
III-2-3-3) Identification et dosage des minéraux des polysaccharides isolés.....	83
III-2-3-3) Analyse par résonnance magnétique nucléaire des polysaccharides isolés .	83
III-2-4-) Caractérisation physique des gommess.....	84
III-2-4-1) Détermination des propriétés macromoléculaires des polysaccharides isolés	84
III-2-4-2) Mesures des propriétés rhéologiques des extraits	84
III-3-) RESULTATS ET DISCUSSION	87
III-3-1-) Cinétique d'extraction et rendement des gommess.....	87
III-3-2-) Composition chimique des extraits.....	87
III-3-2-1-) Composition en monosaccharides des extraits	87
III-3-2-2-) Composition des polysaccharides isolés des extraits	89
III-3-2-3-) Composition minérale des fractions de polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da	91
III-3-2-4-) RMN 1D de ^1H et ^{13}C des polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da	98
III-3-3-) Caractéristiques physiques des gommess polysaccharidiques	104
III-3-3-1-) Caractéristiques macromoléculaires des gommess	105
III-3-3-2-) Propriétés rhéologiques des extraits de gommess	107
III-4-) CONCLUSION PARTIELLE	124
CHAPITRE IV : INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS DU MILIEU SUR LA VISCOSIOTÉ DES GOMMES DE <i>T. CORDIFOLIA</i> ET <i>B. THERMIFOLIA</i>	125
IV-1-) INTRODUCTION.....	125
IV-2-) MATERIEL ET METHODES	126
IV-2-1) Source et préparation des échantillons de gommess	126
IV-2-2-) Etude de l'influence des facteurs du milieu sur la viscosité des gommess.....	126

IV-2-2-1-) Mesure de la viscosité des gommés en fonction de la température de la solution	126
IV-2-2-2-) Mesure de la viscosité des gommés en fonction du pH de la solution	126
IV-2-2-3-) Mesure de la viscosité en fonction de la nature et de la concentration saline	128
IV-2-3) Modélisation et optimisation des facteurs du milieu par rapport à la viscosité des gommés	128
IV-2-3-1) Recherche d'un modèle mathématique	128
IV-2-3-2) Validation du modèle	130
IV-2-3-3) Optimisation des facteurs du milieu	131
IV-3) RESULTATS ET DISCUSSION	133
IV-3-1) Influence de la température sur la viscosité absolue des gommés	133
IV-3-2) Influence du pH sur la viscosité des gommés	135
IV-3-3) Influence de la nature et de la concentration saline sur la viscosité des gommés	138
IV-3-4) Modélisation des facteurs de variation de la viscosité	140
IV-3-4-1) Choix du modèle	140
IV-3-5) Viscosités des gommés en fonction des facteurs combinés du milieu	143
IV-4-) CONCLUSION PARTIELLE	160
CHAPITRE V : IMPACTS DES GOMMES HYDROCOLLOÏDES DES ECORCES DE <i>T.CORDIFOLIA</i> ET <i>B.THERMIFOLIA</i> SUR LE GONFLEMENT DES PÂTES ET LA QUALITE DES BEIGNETS DE MAÏS ET DE SORGH0	161
V-1) INTRODUCTION	161
V-2) MATERIEL ET METHODES	164
V-2-1) Sources et préparation des échantillons	164
V-2-1-1) Sources des échantillons	164
V-2-1-2) Extraction et préparation des solutions des gommés	164
V-2-1-3) Préparation des farines de sorgho et de maïs	165
V-2-2) Essais technologiques	166

V-2-2-1) Préparation des pâtes à base des farines de sorgho et de maïs.....	166
V-2-2-2) Cuisson des pâtes.	167
V-2-3) Analyses	168
V-2-3-1) Analyses physico-chimiques et fonctionnelles des farines de céréales et des pâtes.....	168
V-2-3-1-1) Analyses chimiques des farines de céréales utilisées	168
V-2-3-1-2) Analyse physique des farines : indice de Zéleny	170
V-2-3-1-3) Mesure du gonflement de la pâte pendant la fermentation.....	171
V-2-3-1-4) Caractérisation des beignets	172
V-2-3-1-4-1) Caractérisation physique des beignets.....	172
V-2-3-1-4-2) Caractérisation sensorielle des beignets	172
V-3- RESULTATS ET DISCUSSION.....	175
V-3-1) Composition chimique des farines de sorgho et de maïs utilisées.....	175
V-3-2) Influence des gommes de <i>T. cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i> sur le gonflement des pâtes de sorgho et de maïs	176
V-3-3) Taille, masse et teneur en eau des beignets.....	183
V-3-4) Appréciations sensorielles des beignets	184
V-4) CONCLUSION PARTIELLE.....	187
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	188
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191
ANNEXES	203
PUBLICATIONS DANS LES REVUES	210
CONFERENCES	210

PAGE DE SIGNATURE

Nous acceptons que la thèse intitulée « Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommages hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia* soit soutenue par **Monsieur SAIDOU** à l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles de l'Université de Ngaoundéré pour l'obtention du diplôme de Doctorat/Ph.D en Sciences Alimentaire et Nutrition de l'Université de Ngaoundéré et du diplôme de Doctorat en Mécanique des fluides, Energétiques, Procédés, de l'Université de Grenoble.

Le Responsable de la Formation Doctorale des Sciences Alimentaires et Nutrition de l'ENSAI

Le Directeur de l'Ecole Doctorale I-MEP2

Le Chef de Département des Sciences Alimentaires et Nutrition de l'ENSAI

CERTIFICATION

Nous soussignés **Pr. Robert NDJOUENKEU**, **Pr. Jean Bosco TCHATCHUENG**, **Dr. Denis ROUX** et **Dr. Nadia EL KISSI** attestons que la présente thèse intitulée « Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des gommes hydrocolloïdes des écorces de *Triumfetta cordifolia* (Tiliacée) et *Bridelia thermifolia* (Euphorbiacée) est le fruit des travaux de thèse effectués en co-tutelle dans les laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure des Sciences Agro-Industrielles de l'Université de Ngaoundéré et dans ceux de l'Institut Nationale Polytechnique de Grenoble Universités.

Robert NDJOUENKEU

Professeur, Directeur de thèse
à l'Université de Ngaoundéré

Jean Bosco TCHATCHUENG

Maître de conférences, Co-directeur de thèse
à l'Université de Ngaoundéré

Denis ROUX

Maître de conférences, HDR
Directeur de thèse à l'Université
de Grenoble

Nadia EL KISSI

Directeur de Recherches, Co-directrice
de thèse à l'Université de Grenoble

DÉDICACE

Je dédie ce travail à :

ma mère AÏSSATOU Salmane,
mon feu père NDJIDDA Plata,
mon épouse SAÏDOU Elisabeth,
ma fille ISCAMLÉ Ashley Saïdou.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de physico-chimie Alimentaire (Département des Alimentaires et Nutrition) de l'Ecole Nationale des Sciences Agro-Industrielles (ENSAI) de l'Université de Ngaoundéré, du Laboratoire de Rhéologie (Unité de Formation en Ingénierie-Matériaux-Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production) de l'Université de Grenoble et du laboratoire de Structures et Fonctions des polysaccharides du Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) du CNRS de Grenoble.

Il a bénéficié du soutien de la Coopération Française (Service de Coopération et d'Action Culturelle, (SCAC)), du programme Jeunes Equipes AIRD, de l'Institut de Recherche pour le Développement et de la Région Rhône-Alpes (programme de bourses MIRA) à qui je voudrai adresser mes remerciements.

Ce travail a été également rendu possible grâce aux contributions de plusieurs personnes à qui je tiens à dire sincèrement un grand merci.

A commencer par Dieu, qui a pris toutes les dispositions pour que cette thèse soit achevée à sa façon et en son temps.

Ensuite, les Prs Robert NDJOUENKEU et Jean Bosco TCHATCHUENG qui ont déployé leurs efforts multiformes pour la réalisation de ce travail. Leurs conseils, leurs orientations et leurs esprits scientifiques que je considère de fantastiques ont régné depuis mon mémoire de Maîtrise et ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et serai demain.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Dr. Denis ROUX (maître de conférences, HDR, à l'Université de Grenoble) pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant m'accueillir dans son laboratoire de Rhéologie pour mes premiers pas dans ce domaine de la Science. L'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant diriger cette Thèse à Grenoble et en conduisant des démarches administratives relatives à mes ré-inscriptions à l'Université de Grenoble m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je dis merci au Dr. Nadia EL KISSI (Directeur de Recherches au laboratoire de Rhéologie de Grenoble) pour avoir accepté de co-diriger cette thèse à Grenoble, ses conseils et ses orientations.

Je tiens à adresser ma profonde gratitude au Dr. Alain HEYRAUD (Directeur de Recherches au CERMAV), responsable du laboratoire de Structures et Fonction des Polysaccharides, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire pour la caractérisation structurale des polysaccharides. Sa disponibilité et son enthousiasme dans l'analyse des résultats et pour les suggestions dans la rédaction de cette thèse ont été très précieux pour rehausser la valeur scientifique de ce travail.

Mes remerciements vont également à l'endroit de : Hélène Gaillard, Laurine BUON, Gérard CHAMBAT, François CATON, Pascal JAY, Eric FAIVRE, Claudine LYLAP, Nicolas MOUGOU et tout le personnel et doctorants des laboratoires de Rhéologie et du CERMAV- Grenoble.

Je dis un grand merci aux Prs. Carl Moses MBOFUNG et Emmanuel NSO pour leurs importants apports dans la formation de qualité à l'ENSAI. Leurs orientations et encouragements font de nous des produits de qualité.

Ma profonde reconnaissance s'adresse au feu, Pr. Dzudie TENIN. « *Professeur*, saches que même si tu n'es plus, tes critiques, orientations, suggestions et ta disponibilité permanente ont été très précieux pour la réalisation de thèse ». Que notre Dieu t'accorde sa grâce d'être auprès de lui à cause de ton service rendu aux nécessiteux

Mes remerciements vont également :

- aux Prs. Joseph KAYEM, Martin NGASSOUM et Joel Scher pour avoir accepté d'apporter leurs critiques, leurs suggestions et orientations pour l'amélioration de ce travail,

- à mes rapporteuses, Prs. Andrée VOILLEY et Emira MEHINAGIC, et les autres membres du jury notamment Drs. Claire BOISSET- HELBERT et Deniz GUNEZ pour l'intérêt qu'ils ont su manifester à l'égard de mon travail en m'orientant et en me proposant des perspectives intéressantes pour la suite de ce thème.

- au Pr. Hamadjoda OUMAROU, pour son soutien et orientations depuis ma première année à l'Université de Ngaoundéré,

- aux Prs. Ahmed ALI, pour sa compréhension, ses conseils et les soutiens multiformes,

- au Pr. Richard KAMGA, pour sa disponibilité permanente chaque fois que j'avais besoin de lui pour les orientations et éclaircissements,

- au Prs. Clergé TCHIEGANG, Nicolas NJINTANG, Richard EJOH et Léopold TATSADJIEU et aux Drs. Carole Hélène EDIMA, Jean Baptiste BIKE MBAH, Bouba Adjii MOHAMMADOU, Yvette Nono JIOKAP et Steve DESOBGO pour leurs multiples conseils et orientations pour l'amélioration de ce travail,

- à tous les enseignants de l'ENSAI de Ngaoundéré pour leurs participations à ma formation et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués,

- à ma famille spirituelle, en particulier l'église UEBC, Mont SINAÏ de Dang Ngaoundéré (Cameroun) à travers son Pasteurs Rev. Alain EKWALLA et l'Eglise Evangelique Chretienne Casimir Perrier (Grenoble-France) pour leur soutien permanent à travers des prières dynamiques,

- à mon épouse Elisabeth SAIDOU pour son soutien et sa patience pendant toute la période de mes travaux de thèse,

- aux familles, Sanda HAMAN, Moctar, Mana SADJO, Galidma PLATA, Hamanjouma AMADOU pour leur soutien matériel et permanent depuis le Lycée

- à Mes frères, sœurs et amis : Siddi ADAMA, Adda Claire, Oumarou, Daïrou, Djouma, Dalil, Yakouba Oumarou, Tofel HAMAN, Iliassa NGATANKO, DOUDOU, Fidéline NDEWEGE, Hapsatou NGATOKO, Melchisedeck CHETIMA, Pierre OUMAROU, Abraham MANA, Henriette ADJIA, Garga AMADOU, Talba DALATOU les couple Ali IBRAHIM et MOUSSA pour leur soutien très précieux;

- et à mes camarades : Julie KLANG, DJOMDI, Oumarou HABIBA, Charles TOUWANG, Pierre BIYANZI, Charles DOUMTA, Daoudou BAKARI pour la bonne ambiance et leur assistance pendant mes travaux de laboratoire.

Enfin à tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond remerciement.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AUF : Agence Universitaire de la Francophonie

AFNOR: Association Française de Normalisation

CNRS : Centre Nationale de la Recherche Scientifique

FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations

WHO : World Health Organization

UICPA: Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

AOAC : Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists

SAA : Spectroscopie d'Absorption Atomique

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

SEC : Steric Exclusion Chromatography

GPC : Gel Permeation Chromatography

RI : Rayon Infra-rouge

ANOVA : Analysis of variance

PD : Pourcentage de Détermination

IRAD : Institut de la Recherche Agronomique pour le Développement

LISTE DE TABLEAUX

Tableau 1: Classification des gommés selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs selon Glicksman (1969); Morley (1984) et Alistair (1995).....	14
Tableau 2: Composition chimique des écorces.....	66
Tableau 3: Composition des extraits bruts et purifiés de gommés	68
Tableau 4: Humidité d'équilibre (H_e) des écorces séchées de <i>T. Cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i>	69
Tableau 5: Constantes de séchage (k) obtenues au cours du séchage des écorces de <i>T. Cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i> à différentes températures.....	71
Tableau 6 : Programme pour le gradient d'élution	82
Tableau 7: Taux d'extraction des gommés de <i>T. cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i>	87
Tableau 8: Proportions (%) en monosaccharides des polysaccharides de <i>T. codifolia</i> et <i>B. thermifolia</i> comparées à celles de quelques exsudats de gommés commerciales.....	96
Tableau 9: Teneurs comparées en minéraux des gommés de <i>B. thermifolia</i> et <i>T. cordifolia</i> et de quelques gommés commerciales.	97
Tableau 10 : Caractéristiques macromoléculaires des gommés de <i>T. cordifolia</i> et de <i>B. thermifolia</i> en solution aqueuse.....	107
Tableau 11: Caractéristiques rhéologiques des extraits de gommés de <i>T. cordifolia</i> et de <i>B. thermifolia</i> en comparaison aux gommés utilisées à l'échelle industrielle (* Xanthane Ketrol mesuré avec des gradients de vitesse extrêmement faibles $\sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).....	123
Tableau 12: Proportion des réactifs utilisés pour la préparation des solutions tampons	127
Tableau 13: Variables indépendantes et leurs niveaux en solutions de NaCl, KCl, CaCl_2 ou de MgCl_2	129
Tableau 14: Matrice expérimentale (matrice du modèle et matrice du modèle avec interactions).....	132
Tableau 15 : Teneurs en sucres libres (g/100gMS des solutions de gommés de <i>T. cordifolia</i> et de <i>B. thermifolia</i> à différents pH.....	138
Tableau 16: Coefficients de détermination R^2 et constantes de biais C_b des modèles testés sur les gommés de <i>T. cordifolia</i>	142
Tableau 17: Coefficients de détermination R^2 et constates de biais C_b des modèles testés sur les gommés de <i>B. thermifolia</i>	142
Tableau 18a: Coefficients de l'équation (C_m), coefficients de détermination (R^2) , constantes de biais (C_b) et valeurs de probabilité (P_n) de l'ANOVA des modèles d'expression de la	

viscosité absolue dans le NaCl, KCl, CaCl ₂ et MgCl ₂ obtenus à partir des gommes de <i>T. cordifolia</i> selon le plan composite centré.	145
Tableau 18b: Coefficients de l'équation (C _m), coefficients de détermination (R ²) , constantes de biais (C _b) et valeurs de probabilité (P _n) de l'ANOVA des modèles d'expression de la viscosité absolue dans le NaCl, KCl, CaCl ₂ et MgCl ₂ obtenus à partir des gommes de <i>B. thermifolia</i> selon le plan composite centré.....	146
Tableau 19 : conditions et viscosités optimales des solutions de gommes de <i>T. cordifolia</i> .	148
Tableau 20: conditions et viscosités optimales des solutions de gommes de <i>B. thermifolia</i>	149
Tableau 21a : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de <i>T. cordifolia</i> en solutions de CaCl ₂ et MgCl ₂	153
Tableau 21b : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de <i>T. cordifolia</i> en solutions de NaCl et KCl	154
Tableau 22a : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de <i>B. thermifolia</i> en solutions de CaCl ₂ et MgCl ₂	155
Tableau 22b : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de <i>B. thermifolia</i> en solutions de NaCl et KCl.	156
Tableau 23: Composition chimique partielle et indice de Zéleny des farines de sorgho et de maïs utilisées	175
Tableau 24 : Volume maximal de pousse des pâtes à base de sorgho et de maïs en fonction de la nature et de la concentration en gommes	181
Tableau 25: Taille (diamètre), masse et teneur en eau des beignets intégrant 2,5 et 8g/L d'extraits de gommes de <i>T. cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i> respectivement	183
Tableau 26 : Constantes de Friedman calculées des différentes caractéristiques sensorielles des beignets de maïs et de sorgho	186

LISTE DE FIGURES

Figure 1 : Jeunes plantes de <i>Triumfetta cordifolia</i> (a) et de <i>Bridelia thermifolia</i> (b).....	6
Figure 2 : Zones de culture hachurées de <i>B. thermifolia</i> (a) et <i>T. cordifolia</i> (b) en Afrique	8
Figure 3: Ecorces de <i>Triumpheta cordifolia</i> (Nkui)	9
Figure 5: Relation entre l'orientation relative des liaisons et des résidus de monosaccharides et la nature des structures des polysaccharides à l'état solide.....	22
Figure 6: Mouvement de cisaillement entre deux surfaces planes.....	25
Figure 7: Forces de frottement entre deux couches	26
Figure 8 : Courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) des liquides newtoniens.....	28
Cette viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement est appelée viscosité absolue.....	28
Figure 9 : Courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'un fluide pseudoplastique sans contrainte seuil	33
Figure 10: Représentation schématisée d'une déformation par amincissement.....	33
Figure 11 : Courbe d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'un fluide pseudoplastique à contrainte seuil	34
Figure 12 : Courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'une solution rhéoépaississante. .	34
Figure 13: Courbe maîtresse de variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polysaccharides.....	36
Figure 15: Dispositif de mesure de viscosité absolue (15a) et viscosimètre de type Ostwald (15b).....	58
Figure 16 : (a) Rhéomètre à contrainte imposée (ARG2), (b) Géométrie de Couette d'entrefer	59
Figure 17 : Vues microscopiques des extraits de <i>B.thermifolia</i> (a) et de <i>T. cordifolia</i> (b).....	60
Figure 18 : Procédure de mesure en écoulement par expérience de fluage-recouvrance appliquée aux extraits des gommes de <i>T. cordifolia</i> et de <i>B. thermifolia</i>	61
Figures 19 : Evolution du gradient de vitesse montrant la répétabilité de la réponse de l'extrait 5 de <i>T. cordifolia</i> (19a) et de l'extrait 1 de <i>B. thermifolia</i> (19b) suite à une expérience de fluage.	62
Figure 20 : Evolution des gradients de vitesses de l'extrait 5 de <i>T. cordifolia</i> (20a) et de l'extrait 1 de <i>B. thermifolia</i> (20b) au cours de l'expérience de fluage.	63
Figure 21 : Evolution des gradients de vitesses de l'extrait 5 de <i>T. cordifolia</i> (21b) et de l'extrait 1 de <i>B. thermifolia</i> (21a) au cours de l'expérience de recouvrance	64

Figure 22 : Variations de la vitesse de séchage des écorces de <i>T. cordifolia</i> (a) et de <i>B. thermifolia</i> (b)	68
Figures 23 : Evolution en échelle log-lin de l'humidité mobilisable (Hr) des écorces <i>T. cordifolia</i> (a) et <i>B. thermifolia</i> (b) au cours du temps de séchage.	70
Figure 24: La représentation d'Arrhenius pour les constantes de séchage k_1 au cours du séchage des écorces de <i>T. Cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i>	72
Figure 25: Viscosités absolues des extraits dilués de <i>T. cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i> en fonction de la température de séchage des écorces	74
Figure 26 : courbes de viscosité des extraits concentrés (natifs) en fonction de la température séchage des écorces de <i>T. Cordifolia</i> (26a) et <i>B. thermifolia</i> (26b).....	75
Figure 27: Teneurs en sucres libres des gommés en fonction de la température de séchage des écorces	76
Figure 28: photo du dispositif d'extraction des gommés	81
Figure 29: Cinétique d'extraction des gommés de <i>T. cordifolia</i> (Nkui) et <i>B. thermifolia</i> (Kelly).	88
Figure 30: Diagramme montrant la composition en monosaccharides des différents extraits aqueux et des fractions obtenues par ultrafiltration séquentielle de l'extrait 1 de <i>T. cordifolia</i>	93
Figure 31: Diagramme montrant la composition en monosaccharides des différents extraits aqueux et des fractions obtenues par ultrafiltration séquentielle de l'extrait 1 de <i>B. Thermifolia</i>	94
Figure32 : Profils chromatographiques en phase liquide haute performance d'échange d'anions montrant la composition en monosaccharides des polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da de <i>T. cordifolia</i> (a) et de <i>B. thermifolia</i> (b).....	95
Figure 33: Spectre RMN ^1H à 80°C des polysaccharides (de taille $\geq 10^4$ Da) de <i>T. cordifolia</i> (33a) de <i>B. thermifolia</i> (33b).....	99
Figure 34: Spectre RMN ^1H à 80°C des polysaccharides (de taille $\geq 10^4$ Da) de <i>T. cordifolia</i> (34a) de <i>B. thermifolia</i> (34b) à pH 12 (soude).	100
Figure 35 : Spectre RMN ^1H à 80°C des polysaccharides déacétylés et dialysé de <i>T. cordifolia</i> (35a) et de <i>B. thermifolia</i> (35b).....	102
Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C à 80°C des polysaccharides déacétylés de <i>T. cordifolia</i> (36a) et de <i>B. thermifolia</i> (36b).	104
Figure 37 : Spectre de distribution des masses moléculaires moyennes (M_w) et de la viscosité intrinsèque des polysaccharides de <i>T. cordifolia</i> (37a) et de <i>B. thermifolia</i> (37b).	106

Figure 38 : Courbes de viscosités apparentes (38a) et d'écoulement (38b) des extraits aqueux de <i>T. cordifolia</i>	110
Figure 39 : Courbes de viscosités apparentes (39a) et d'écoulement (39b) des extraits aqueux de <i>B. thermifolia</i>	111
Figure 40 : Principe des expériences de balayage et de rampe croissante et décroissante en couples appliquées aux extraits de gommes de <i>T. cordifolia</i> et de <i>B. thermifolia</i>	112
Figure 41 : Evolution du couple de cisaillement en fonction de la vitesse angulaire obtenue après application d'une rampe croissant et décroissant en couples aux extraits 1 de <i>T. cordifolia</i> (40a ; C=0,82g/l) et de <i>B. thermifolia</i> (40b ; C= 0,78g/l) des écorces séchées à 45°C.....	113
Figure 42 : Déformations en fonction du temps issus d'expériences de fluage-recouvrance de l'extrait 1 (C=0,77g/l) des écorces de <i>T. cordifolia</i> séchées à 50°C.	114
Figure 42 : Courbes d'écoulement de l'extrait 1 de <i>T. cordifolia</i> (C=0,82g/l) obtenue suivant une rampe décroissante en contraintes.	115
Figure 44 : Evolution de la viscosité de l'extrait 1 de <i>T. cordifolia</i> (C=0,82g/l) en fonction de la rampe décroissante en contraintes.	116
Figure 45 : Influence de la concentration sur la viscosité des extraits de 1 à 6 de gommes de <i>T. cordifolia</i> (45a) et <i>B. thermifolia</i> (45b) à température ambiante (T=22°C). Les écorces ayant servies aux solutions ont été séchées à 45°C.....	118
Figure 46 : Evolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la déformation pour les fréquences angulaires de 0,1 ; 1 et 10 rad/s pour l'extrait 1 de <i>T. cordifolia</i> (C=0,82g/l).	119
Figure 47 : Evolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire à 1% de déformation pour les extraits 1 de gommes de <i>T. cordifolia</i> (47a) et de <i>B. thermifolia</i> (47b).	121
Figure 48 : Evolution de la viscosité des gommes de <i>T.cordifolia</i> (48a) et <i>B. thermifolia</i> (48b) en fonction de la température.	135
Figure 49 : Représentation d'Arrhenius pour l'influence de la température sur les viscosités des gommes de <i>T. cordifolia</i> et <i>B. thermifolia</i>	135
Figure 50 : Evolution de la viscosité des gommes de <i>T. cordifolia</i> (50a) et <i>B. thermifolia</i> (50b) en fonction du pH à 25°C.....	136
Figure 51 : Evolution de la viscosité des gommes de <i>T. cordifolia</i> (51a) et <i>B. thermifolia</i> (51b) en fonction de la nature et de la concentration saline.....	140

Figure 52a : Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de <i>T. cordifolia</i> en solution de CaCl_2	151
Figure 52b : Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de <i>B. thermifolia</i> en solutions de CaCl_2	152
Figure 53 : Photos des grains de maïs(A) et de sorgho(B) et des écorces fraîches de <i>B. thermifolia</i> (C) et <i>T. cordifolia</i> (D).	164
Figure 54 : Diagramme de production des farines de maïs et de sorgho	166
Figure 55 : Diagramme de préparation des pâtes pour l'obtention des beignets	167
Figure 56 : Les pâtes avant (56a) et après (56b) fermentation	172
Figure 57 : Cinétique de gonflement des pâtes de sorgho incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 0,5; 1,5 et 2,5g/L) en gommes de <i>T. cordifolia</i> incorporées	177
Figure 58 : Cinétique de gonflement des pâtes de maïs incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 0,5; 1,5 et 2,5g/L) en gommes de <i>T. cordifolia</i> incorporées.	178
Figure 59 : cinétique de gonflement des pâtes de sorgho incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 5; 8 et 11g/L) en gommes de <i>B. thermifolia</i> incorporées....	179
Figure 60 : Cinétique de gonflement des pâtes de maïs incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 5; 8 et 11g/L) en gommes de <i>B. thermifolia</i> incorporées....	180
Figure 61 : Profils sensoriels des beignets de maïs (61a) et de sorgho (61b) intégrant les gommes en comparaison aux beignets témoins de ces céréales et de blé	185

RESUMÉ

Triumfetta cordifolia et *Bridelia thermifolia* sont deux arbustes de la région tropicale d'Afrique dont les gommages extraites des écorces fraîches ou séchées sont confinées aux utilisations traditionnelles, notamment dans la cuisine (propriétés d'épaississement et d'aromatisation des sauces, d'amélioration de la texture des pâtisseries) et dans le procédé de décantation des bières traditionnelles de sorgho (bili-bili). Dans le but d'identifier la nature des gommages responsables de ces propriétés et d'évaluer leur potentiel de valorisation, la composition chimique (protéines, polysaccharides, fibres et minéraux) des écorces a été déterminée. Les gommages ont été extraites, caractérisées sur le plan chimique (composition en monosaccharides et en minéraux) et physique (comportement rhéologiques des extraits, poids moléculaire, viscosité intrinsèque et rayon de giration) et l'effet combiné des facteurs du milieu (température, pH, et concentration saline (NaCl, KCl, CaCl₂ et MgCl₂)) influençant la viscosité a été analysé selon un plan composite centré. Enfin, un essai d'application de ces gommages dans la préparation des beignets de maïs et de sorgho a été réalisé. Les résultats des analyses chimiques montrent une prédominance des polysaccharides dans les écorces (52 et 55% respectivement pour *B. thermifolia* et *T. cordifolia*) et dans les extraits (76 et 80% respectivement pour *B. thermifolia* et *T. cordifolia*), avec des teneurs 5 à 8 fois supérieures à celles des protéines. Ce qui permet de considérer que ces polysaccharides sont responsables des propriétés physiques d'épaississement exprimées par les extraits. Ces propriétés ne sont aucunement modifiées par le séchage des écorces. Les polysaccharides des extraits sont constitués principalement de rhamnose (24,51%), de galactose (15,23%), d'acides glucuronique (25,51%) et galacturonique (20,23%). La présence significative d'acides uroniques justifie la persistance des minéraux dans les extraits purifiés. Les masses moléculaires moyennes des polysaccharides sont de $4,07 \times 10^6$ et $1,96 \times 10^6$ Da respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*. Sur le plan physique, leurs viscosités intrinsèques et leur rayon de giration sont relativement élevés (18,33dl/g et 184,3nm pour *T. cordifolia*; 17,98dl/g et 100,7nm pour *B. thermifolia*). La cinétique de séchage des écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* se déroule en deux périodes cinétiques représentées par deux constantes de séchage k_1 et k_2 qui augmentent avec la température de séchage. La viscosité des extraits diminue pour des températures de séchage des écorces au-delà de 70°C. Cette baisse de viscosité des extraits serait plus le résultat d'un changement de conformation des polysaccharides que de leur dégradation. L'étude du comportement rhéologique de ces polysaccharides traduit un comportement rhéofluidifiant, viscoélastique, très peu thixotrope et

avec des contraintes seuil d'écoulement comprises entre 0,4 et 0,5Pa pour les trois premiers extraits de *T. cordifolia*. La température et les cations monovalents (K^+ et Na^+) ont un effet dépresseur sur la viscosité des gommages tandis que les pHs faiblement acide et alcalin et les cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}) l'augmentent. L'effet combiné de ces facteurs sur la viscosité des gommages se décrit de façon satisfaisante par un modèle de second degré. L'analyse des interactions entre les facteurs de variation (définis dans le modèle) met en évidence, pour chaque facteur, une plage de valeurs pour lesquelles il contribue à l'obtention d'une zone de viscosités optimales et offre sur le plan pratique une gamme de choix des niveaux de variables en fonction du niveau de viscosité voulue. L'incorporation d'extraits de *T. cordifolia* (2,5 g/l) et *B. thermifolia* (8 g/l) dans la farine de maïs ou de sorgho, contribue de façon significative à l'amélioration du gonflement des pâtes à beignet. Les beignets obtenus sont appréciés, sur le plan organoleptique au même titre que les beignets de blé.

Mots : *Bridelia thermifolia*, *Triumfetta cordifolia*, écorces, gommages hydrocolloïdes, Physico-chimie, polysaccharides, rhéologie, panification, beignets.

ABSTRACT

Triumfetta cordifolia and *Bridelia thermifolia* are two shrubs of tropical Africa whose gums extracted from fresh or dried barks are confined to traditional uses, particularly in the kitchen (thickening and flavoring properties in sauces and improvement of the texture of bakery products) and in the decantation process of the sorghum based traditional beer (bili-bili). In order to identify the nature of the gums responsible for these properties and assess their potentials for valorization, the chemical composition (proteins, polysaccharides, minerals and fiber) of barks was determined. The gums were extracted, and characterized for their chemical (monosaccharide composition and minerals) and physical (rheological behavior of extracts, molecular weight, intrinsic viscosity and radius of gyration) properties. Then, the combined effects of environmental factors (temperature, pH and salt concentration [NaCl, KCl, CaCl₂ and MgCl₂]) influencing the viscosity was analyzed using a central composite design. Finally application test of these gums in preparing doughnuts from maize and sorghum flour was carried out. The results of chemical analyzes showed that polysaccharides dominated in the barks (52 and 55% respectively for *B.thermifolia* and *T. cordifolia*) and in extracts (76 and 80% respectively for *B.thermifolia* and *T. cordifolia*), with levels 5-8 times higher than those of proteins. This allowed to hypothesize that these polysaccharides are responsible for the thickening properties demonstrated by the extracts. These properties are not affected by the drying of the bark. The polysaccharides of the extracts are mainly composed of rhamnose (24.51%), galactose (15.23%), glucuronic acid (25.51%) and galacturonic acid (20.23%). The significant presence of uronic acids justifies the persistence of minerals in the purified extracts. The molecular weights of polysaccharides are 4.07×10^6 and 1.05×10^6 Da, respectively for *T. cordifolia* and *B. thermifolia*. On the physical level, their intrinsic viscosities and their gyration radius are relatively high (18.33 dl/g and 184.3 nm for *T. cordifolia*; 17.98 dl/g and 100.7 nm for *B. thermifolia*). The drying kinetics for barks of *T. cordifolia* and *B. thermifolia* presents two falling rate periods represented by two kinetic constants k_1 and k_2 , which increase with increasing drying temperature. Viscosity of extracts decreases when barks are dried beyond 70°C. This may be probably the consequence of a conformational change of polysaccharides than the result of their degradation. The study of the rheological behavior of these polysaccharides indicates a shear thinning, viscoelastic and weak thixotropic behavior, with flowing pressures yield point between 0.4 and 0.5Pa for the extracts 1 to 3 of *T. cordifolia*. Temperature and monovalent cations (K^+ and Na^+) have a depressant effect on viscosity of gums, while weakly acidic and alkaline pH and divalent

cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) increase it. The combined effect of these factors on the viscosity of gums is satisfactorily described by a second degree model. Analysis of interactions between factors of variation shows, for each factor, a range of values for which it contributes to the achievement of a zone of optimal viscosity. This zone offers a practical range for the choice of variable levels, depending on the desired viscosity. The incorporation of extracts of *T. cordifolia* (2.5 g/l) and *B. thermifolia* (8 g/l) in the maize or sorghum flour, improves significantly the swelling of the dough. The doughnuts obtained after baking are, from organoleptic point of view, comparable to wheat doughnuts.

Keys words : *Bridelia thermifolia*, *Triumfetta cordifolia*, barks, hydrocolloids gums, polysaccharides, physico-chemical, rheology, baking, doughnuts

INTRODUCTION GENERALE

Triumfetta cordifolia et *Bridelia thermifolia* respectivement de la famille des tiliacées et des Euphorbiacées, sont deux arbustes des régions tropicales d'Afrique. Au Cameroun, ces plantes sont rencontrées en abondance dans les régions du grand Sud (pour *T. cordifolia*) et du grand Nord (pour *B. thermifolia*) (Gruben et Denton, 2004). Leurs écorces sont principalement utilisées comme épaississants des sauces qui accompagnent la consommation de la boule de céréale ou les féculents. Cette propriété épaississante est comparable à celle d'autres légumes qui sont généralement utilisés en entier ou sous forme d'extrait aqueux. Parmi ces légumes on peut citer *Ceratotheca sesamoides* (bongou), *Corchorus olithorius* (corète potagère), *Hibiscus esculentus* (gombo), *Irvingia gabonensis* (noyau de mangue) *Belchmieda sp* (khan). Au-delà de ces propriétés épaississantes, les écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* sont également utilisées comme agent de gonflement dans les pratiques locales de pâtisserie (préparation des beignets de mil, de maïs et de niébé), ou comme agent de floculation et de décantation dans la préparation de bières traditionnelles de sorgho (bil-bil) (Saidou et *al.*, 2011).

Des études préalables menées par Ndjouenkeu et *al.*, (1996, 1997) sur *Hibiscus esculentu*, *Irvingia gabonensis* et *Belchmieda zenkeri* ont montré que leurs propriétés épaississantes développées résultent de la présence des gommés de nature polysaccharidique contenues dans ces légumes.

Les gommés alimentaires sont des substances polysaccharidiques et/ou protéiques obtenues par exsudation naturelle ou provoquée, de certains matériaux biologiques et qui ont une habilité à épaissir, gélifier et/ou à stabiliser les systèmes aqueux (Glicksman, 1982; Distler, 1999; De Man, 1999). En effet, une fois que les gommés sont solubilisés dans un système aqueux, (ei ont fixé l'eau) les propriétés de ces dernières vont dépendre de la

forme que vont adopter ces macromolécules en solution, de leur rigidité et de leurs possibilités de s'associer entre elles. Si par exemple il ya des faibles inétarctions macromoléculaires, on a affaire à un épaississant. Un tel hydrocolloïde conduit à une augmentation de la viscosité de la solution, mais sans la rendre solide. Si par contre, il y a des fortes interactions entre les macromolécules ou des fragments de macromolécules pour former un réseau tridimensionnel continu retenant entre ses mailles la phase liquide, on a affaire à un gélifiant. Dans les deux cas, si la phase dispersée est soit un solide, un liquide ou un gaz, l'ajout de la macromolécule à la solution limite la sédimentions ou la fusion des particules en suspension. La macromolécule joue le rôle de stabilisant.

Au regard de ces propriétés fonctionnelles, les gommes sont utilisées depuis des décennies dans les domaines alimentaires, pour épaissir les solutions (sauces et boissons), stabiliser les suspensions et les émulsions (sauces, laits chocolatés...) fixer l'eau et retarder la cristallisation (produits de charcuterie, crèmes glacées...) ou pour former les gels (confitures, desserts gélifiés...) et dans les domaines pharmaceutiques (encapsulations des comprimés, ...) et cosmétique (Alistair, 1995; Dickinson, 2003).

Quelques travaux scientifiques disponibles sur les caractéristiques physico-chimiques et fonctionnelles des gommes de certains légumes donnent une idée globale de la structure de leurs polysaccharides et montrent, au regard de leurs propriétés rhéologiques, leur potentiel à substituer les gommes commerciales dans certaines préparations alimentaires. A cet égard, Ndjouenkeu *et al.* (1995, 1996, 1997) ont montré que les gommes de *Hibiscus esculentus* (gombo) tiennent leur activité épaississante à leur agglomération en solution, alors que les gommes de *Belschmiedia sp* (Khan) forment un gel faible en solution; lequel a en outre la capacité de stabiliser une émulsion huile/eau. Uzomah et Ahiligwo (1998) ont quant à eux, montré que les gommes d'*Irvingia gabonensis* sont caractérisées par une structure hautement branchée et par une pseudoplasticité leur conférant une aptitude à substituer les gommes

commerciales dans la préparation des crèmes glacées, tandis que Saïdou *et al.* (2008) ont mis en évidence l'aptitude des gommés de quelques légumes du Nord Cameroun (*Corchorus olithorus*, *Triumfetta cordifolia*, *Cerathoteca sesamoides*, *Adansona digitata*, et *Bridelia thermifolia*) à stabiliser les émulsions huile/eau et à améliorer la capacité de rétention d'eau de la farine de maïs.

Au contraire des gommés industrielles plus répandues (gomme arabique ou gomme acacia, gomme guar, gomme gellane, karaya etc...) qui présentent quantitativement et qualitativement des propriétés très recherchées dans les systèmes de production, de transformation et d'applications alimentaires à grande échelle (stabilisation des sirops, des crèmes, des boissons, etc...), les gommés des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*, en dehors de leur utilisation ménagère courante n'ont pas bénéficié d'un intérêt scientifique, technologique et voir industriel. Raison pour laquelle Ndjouenkeu (1995) qualifie les gommés des légumes comme mineures. Pourtant, au regard de leurs propriétés et de leurs utilisations significatives dans les systèmes de transformations et de consommation artisanale et ménagère, les gommés de ces écorces portent un potentiel de valorisation à l'échelle industrielle. D'où l'intérêt d'étudier leurs gommés afin de répondre au questionnement principal à savoir « quelles sont la nature et les caractéristiques physico-chimiques des gommés des écorces de ces plantes? ».

La réponse générale à cette question doit prendre en compte l'environnement technique dans lequel s'utilisent les gommés de ces écorces. On note par exemple qu'il ressort de nos enquêtes préliminaires que, dans les pratiques ménagères traditionnelles, ces écorces sont utilisées préférentiellement sous la forme fraîche, et la forme séchée par contre est moins préférée à cause de la baisse de son pouvoir épaississant. Cette forme rencontrée sur les marchés, résulte plus de leurs séjours prolongés à l'air libre sur les étals commerciaux que d'une réelle volonté de séchage. On peut dès lors se demander si le séchage des écorces

influence sur le comportement rhéologique de leurs extraits dans la mesure où il est connu que généralement la température agit sur les gommes en modifiant leurs conformations et/ou leurs structures (Glicksman, 1983; De Paula *et al.*, 2001).

Par ailleurs, dans les domaines d'utilisations de gommes, les milieux dans lesquels elles sont incorporées ont une charge minérale, un pH et une température de traitement. Il apparaît aussi, dès lors nécessaire d'apprécier l'influence de ces facteurs sur les propriétés des gommes. Pour répondre à l'ensemble de ces questions nous nous sommes fixés comme objectif général du présent travail, d'évaluer le potentiel de valorisation de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia* au regard de la forte utilisation ménagère de leurs écorces. Spécifiquement, il s'agit :

- de mettre en évidence la nature des molécules responsables des propriétés épaississantes développées par les écorces de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia* ;
- d'étudier l'influence des conditions de séchage de ces écorces sur les propriétés rhéologiques de leurs gommes;
- d'extraire et caractériser sur les plans chimiques et physiques (rhéologiques) ces gommes ;
- d'étudier l'influence de quelques facteurs du milieu (température, concentration saline et pH) sur la viscosité des gommes;
- d'étudier l'impact des gommes de ces écorces sur le gonflement et la qualité des beignets de maïs et de sorgho.

Pour répondre à ces objectifs, la démarche de travail s'est appuyée sur les cinq hypothèses suivantes :

- la richesse des écorces et de leurs extraits en polysaccharides sont responsables des propriétés épaississantes développées par les extraits
- la température de séchage des écorces influence significativement les propriétés rhéologiques de leurs gommes ;
- les caractéristiques chimiques et physiques des gommes présentes dans les écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* définissent les conditions d'utilisation efficiente de ces plantes;
- La température, le pH, la nature et la concentration saline ainsi que leurs interactions influencent la viscosité des gommes ;
- L'addition des gommes des écorces *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* aux farines de maïs et de sorgho améliore leur valeur panifiable pour la production des beignets.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1-) *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia* dans l'alimentation en Afrique

I-1-1-) Description botanique et morphologique

Triumfetta cordifolia (figure 1a) appelée « Nkui » en Bamiléké est une plante ligneuse appartenant à la famille des Tiliacées et dont le nombre de chromosomes est de $2n=20$. La plante a un tronc assez court et remarquablement très cannelé. Elle peut être pérenne ou annuelle, érigée, de 1 mètre de hauteur et parfois atteignant 2 mètres. La tige mature de 1,5 à 2,5cm de diamètre est généralement verdâtre avec souvent des poils étoilés visibles à la loupe sur les rameaux. Les feuilles sont alternes, en général stipulées, simples, entières ou lobées, à marge très fréquemment dentées. Les fleurs blanches ou jaunes orange, toujours en cymes sont des sépales à préfloraison valvaire qui souvent se recourbent sous la fleur et des pétales libres. Les fruits sont drupacés, souvent fibreux ou encore sont des capsules parfois fibreuses ou épineuses (Grubben et Denton, 2004).

Bridelia thermifolia (figure 1b), appelé « Kelly » en foulfouldé est un arbuste de savane et de la famille des Euphorbiacées. Elle est une plante dicotylédone de 2,5 à 3 m de hauteur. Les feuilles alternes, opposées, toujours stipulées, sont dentées ou palmitilobées. Le pétiole est renflé à son sommet au contact du limbe. Les fleurs sont unisexuées et les fruits sont en général en capsules de petite taille et s'ouvrant en 3 valves (Maïs et Madernt, 1993).



(1a)



(1b)

Figure 1 : Jeunes plantes de *Triumfetta cordifolia* (a) et de *Bridelia thermifolia* (b)

I-1-2-) Aires de production et de consommation

Triumfetta cordifolia se rencontre en Afrique (figure 2a) principalement depuis le Nigéria jusqu'à l'Éthiopie et à l'Erythrée et vers le sud jusqu'à l'Afrique du Sud et à Madagascar. Il est présent également en Asie méridionale et orientale où il est cultivé localement (Grubben et Denton, 2004). Cette plante se rencontre dans la lisière des peuplements forestiers, des savanes ou des bords des rivières. Cette plante et d'autres espèces de *triumfetta* sont cultivées pour la récolte des jeunes tiges. On prélève au sommet des tiges récoltées, des boutures de 15 à 20cm de long, qui sont plantées à l'ombre d'un arbre car la plante ne pousse pas bien au soleil. Ces boutures sont plantées bien verticales pour éviter le développement des racines adventives qui réduit la production des gommages. Raison pour laquelle, certains agriculteurs attachent les boutures à d'autres plantes plus grandes ou à des poteaux pour s'assurer de leur position verticale.

L'entretien de la plante se limite au simple désherbage et à des arrosages en période de sécheresse. La demande de feuilles et de jeunes tiges sur les marchés est limitée. Au Cameroun, la plupart des gens qui consomment la sauce de Nkui cultivent la plante chez eux, et la vente de la soupe préparée est bien plus lucrative que celle des jeunes tiges (Grubben et Denton, 2004). Aucune donnée n'est disponible sur la production et le rendement des gommages de cette plante.

Concernant *B. thermifolia*, cette plante se rencontre généralement en Afrique (figure 2b) principalement dans les pays comme le Nigéria, le Cameroun, le Tchad, le Soudan et la République Centrafricaine. Au Cameroun, cette plante se trouve en abondance dans la partie septentrionale, particulièrement dans les savanes. Elle était à l'origine une plante sauvage, mais depuis un certain temps, elle est en train d'être domestiquée pour la récolte des jeunes tiges très appréciée par la population septentrionale du Cameroun. La graine une fois tombée au sol, germe et grandit. En brousse son entretien reste facultatif car dans tous les cas

elle résiste à la sécheresse. Néanmoins, lorsqu'elle est domestiquée son arrosage en période de sécheresse accélère sa croissance.

Au Cameroun, la demande des écorces de *B. thermifolia* sur les marchés de la région du Nord est élevée. Les écorces sont enroulées de façon circulaire, et le rouleau est vendu à 10Fcfa (0,016€) l'unité.

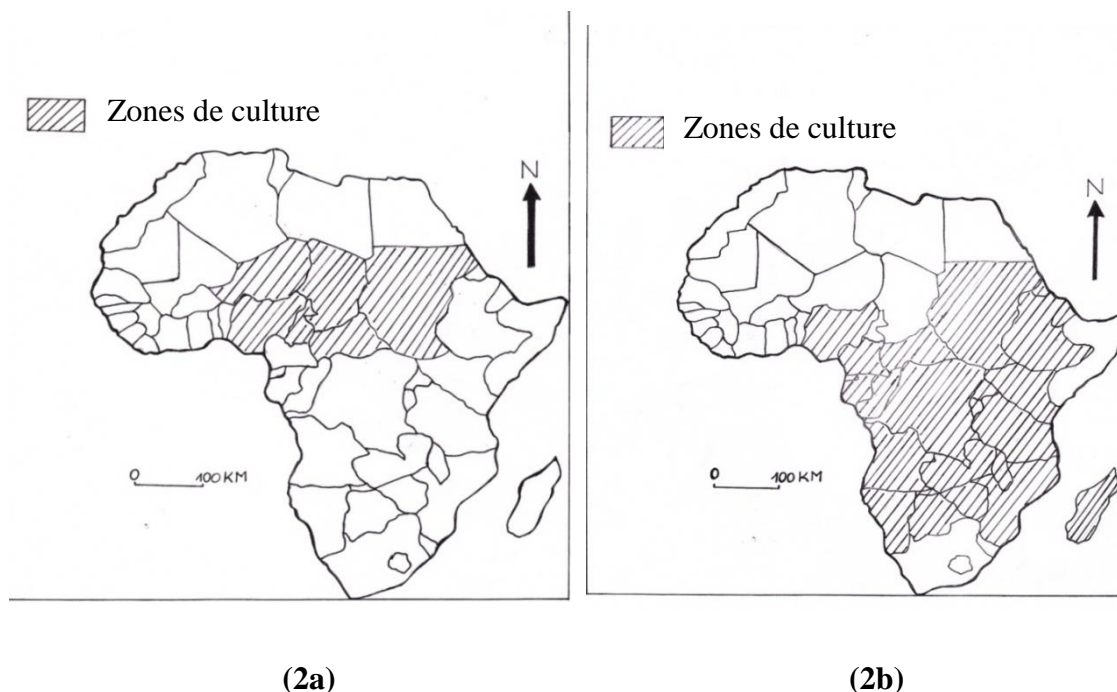


Figure 2 : Zones de culture hachurées de *B.thermifolia* (a) et *T. cordifolia* (b) en Afrique

I-1-3- Formes d'utilisations et de consommation

a-) *Triumfetta cordifolia*

A la récolte, les jeunes tiges de la plante sont cultivées au fur et à mesure en cas de besoins. Les tiges sont pour la plupart coupées à ras de terre lorsqu'elles ont 75-100cm de hauteur. On les prépare en enlevant toutes les feuilles et la partie terminale de diamètre inférieur à 1cm. Ensuite, les tiges obtenues, généralement préférées aux feuilles, sont liées en bottes pour être acheminés et vendus sur les marchés.

En Afrique orientale et australe, par exemple en Ouganda et au Malawi, cette plante est utilisée comme légumes-feuilles et consommée cuite à l'eau comme un condiment mucilagineux ressemblant à l'épinard. Dans ces pays, elle est cueillie dans la nature et rarement cultivée (Grubben et Denton, 2004).

Dans le grand Sud-Cameroun, on utilise beaucoup plus l'épiderme des jeunes tiges vertes appelées localement « bâtons gluants » pour extraire un exsudat mucilagineux servant à la préparation d'une sauce épaisse appelée « Nkui », très appréciée dans l'ethnie des Bamilékés. Pour préparer la soupe, on sépare l'épiderme (figure 3) de la tige en plaçant celle-ci pendant un court instant au-dessus d'un feu jusqu'à ce que l'épiderme se détache.



Figure 3: Ecorces de *Triumpheta cordifolia* (Nkui)

Ensuite, on trempe l'épiderme pelé dans de l'eau chaude pendant une quinzaine de minutes, puis on presse à la main pour extraire une sorte de jus. Celui-ci forme en présence d'eau une solution très visqueuse à laquelle on ajoute du sel, du poivre, diverses épices et une variété d'autres ingrédients, hormis de l'huile végétale. Cette sauce est utilisée comme aliment principal pour les bébés et les jeunes enfants qui ne peuvent pas encore manger les féculents grossiers. De plus, en raison de sa valeur énergétique élevée, la soupe du « Nkui », dans cette ethnie, est souvent la première nourriture donnée aux femmes qui viennent d'accoucher. Les travaux de Yodoum (1994) ont montré que lors des traitements culinaires,

les ménagères faisaient autant que possible attention à la température pour éviter de détruire les molécules responsables du caractère épaississant.

Dans le grand-Nord Cameroun et au Nigéria, généralement, les paysans extraient les fibres des écorces fibreuses qu'ils utilisent en tissage et en corderie (Busson; 1965). Sur le plan alimentaire, les ménagères utilisent les jeunes tiges sous deux formes : soit en fragments d'écorces de la tige comme succédanés de gombo pour épaissir les sauces (Noumi; 1984), soit sous forme d'extrait aqueux visqueux de leurs écorces. Certaines femmes utilisent les extraits aqueux dans le procédé de préparation des bières traditionnelles appelés « bil-bil ». En effet, l'extrait visqueux ajouté soit au moment de l'empattage, soit à la fin de l'étape de la décoction joue le rôle d'agent de floculation et de décantation (Chevassus et *al.*, 1976). Il est également utilisé en combinaison à la farine de maïs, de mil ou de sorgho comme agent de gonflement en panification (préparation des beignets de mil, sorgho et niébé). Dans ce cas, l'extrait permet d'augmenter la fluidité de la pâte de ces farines, tout en augmentant sa résistance à l'éclatement et aboutissant également à l'obtention de beignets ayant une mie bien aérée.

b-) Bridelia Thermifolia

La tige principale de la plante possède plusieurs ramifications. Ce sont les tiges secondaires qui sont coupées au fur et à mesure des besoins. On prépare les tiges coupées en enlevant toutes les feuilles, ensuite, l'écorce ou l'épiderme est enlevé et enroulé en cercles (figure 4) pour les marchés.



Figure 4: Ecorces de *Bridelia thermifolia* (Kelly)

Au Cameroun, particulièrement dans sa partie septentrionale, les extraits, grâce à leur propriété épaississante sont aussi utilisés au même titre que les gommes de *T. cordifolia* comme agent de gonflement en panification et de filtration dans la préparation des bières traditionnelles. Cette propriété confère aussi aux extraits leurs utilisations comme agent de floculation dans le traitement des eaux de puits et forages traditionnels pour abaisser la turbidité des eaux. En effet, les premières eaux des puits et forages nouvellement aménagés sont turbides ou troubles. Cette turbidité qui est à l'origine de la couleur des eaux est principalement causée par la présence des particules colloïdales de très petite taille de diamètre (compris entre 0,1 et 10µm). Le trempage, sous agitation, des écorces de *B. thermifolia* dans ces eaux, permet de libérer les gommes qui accélèrent la décantation des particules en suspension. Ces utilisations traditionnelles comme coagulant naturel sont similaires à celles d'une autre espèce de *Bridelia* appelée *Bridelia ferruginea* déjà fortement utilisé au Nigéria. Les travaux de Kolawolé *et al.*, (2007) sur l'étude de l'efficacité des extraits des écorces de cette espèce dans le traitement des effluents domestiques montrent que ces extraits à une concentration de 2,5% et pendant 24 heures d'incubation sont efficaces dans la clarification et la sédimentation des solides totaux de ces effluents. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus avec les coagulants chimiques tels que le chlorure ferrique et le sulfate d'aluminium (Kolawolé *et al.*, 2007).

I-1-4-) Composition chimique et fonctionnalité

Pour 100g de feuilles comestibles de *Triumfetta cordifolia*, l'eau représente environ 74g, les protéines 0,4g; les glucides 15,2g; les fibres 3,4g; le calcium 392mg; le phosphore 76mg et le fer 29,2mg (Leug et Bussen, 1968, Grubben et Denton, 2004). Les travaux de Sandjo *et al.*, (2009) révèlent la présence de deux céramides dans les feuilles et deux triterpènes dans les tiges permettant l'utilisation de cette plante contre le stress oxydatif. A

notre connaissance, les informations sur la composition chimique des écorces et l'étude des propriétés physico-chimiques de leurs gommes justifiant les propriétés épaississantes n'ont pas été abordées.

La composition chimique des écorces de *B. thermifolia* et de leurs gommes, n'a pas encore été étudiée. Cependant, quelques travaux ont été effectués sur d'autres espèces de *Bridelia* tels que *Bridelia ferruginea*, *Bridelia atroviridis*, *Bridelia micrantha*, *Bridelia cathartica* et dont leurs extraits aqueux ou leurs gommes connaissent les mêmes utilisations traditionnelles que celles de l'espèce *thermifolia*. L'étude phytochimique des extraits aqueux des écorces de ces espèces effectuée par Néné Bi *et al.*, (2009) révèlent globalement la présence des quinones, tanins catéchiques et galliques, des alcaloïdes, des stérols, des polyterpènes, des polyphénols, des composés réducteurs, des flavonoïdes et des saponisides. Selon Kolawole (2007), la composition minérale de ces extraits aqueux montre la présence de sodium et de potassium à concentrations égales (200mg/L), de calcium (105mg/L), de magnésium (37mg/L), de zinc (2,11mg/L), de manganèse (0,54mg/L), de fer (0,34mg/L) et de cuivre (0,01mg/L).

A notre connaissance, la composition chimique des écorces de *T. cordifolia*, *B. thermifolia* et l'étude rhéologique et chimique de leurs gommes justifiant les propriétés épaississantes n'ont pas encore été effectuées.

I-2-) Les gommes alimentaires

I-2-1-) Définition et fonctionnalités

Selon Glicksman (1969), le mot « gommes » a un sens considérablement plus élargi et sont appelées « gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes », des macromolécules biologiques solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et

dans certains cas, des gels à faible concentration. On les appelle aussi parfois des colloïdes hydrophiles ou des mucilages.

Sur le plan chimique, les gommes alimentaires sont généralement de nature polysaccharidique (Glicksman, 1982). Les gommes sont utilisées pour épaissir les solutions (sauces, boissons), pour stabiliser les suspensions et les émulsions (sauces, laits chocolatés ...), pour fixer l'eau et retarder la cristallisation (produits de charcuterie, crèmes glacées...) et pour former des gels (dessert gélifiés, confitures...). Toutes ces utilisations dépendent étroitement des interactions qui se créent entre les macromolécules elles-mêmes et entre celles-ci et l'eau.

I-2-2-) Classification des gommes

Suivant leur origine, les gommes peuvent être classées en gommes d'origine végétale, gommes d'origine animale et gommes d'origine microbienne ou synthétique (tableau 1). Les gommes d'origine végétale sont extraites des arbres, d'arbustes feuillus et des algues tandis que celles d'origine animale qui sont pour la plupart des protéines, sont obtenues par hydrolyse partielle du collagène provenant de la peau, du tissu conjonctif et de la peau des animaux (cas de la gélatine) ou par précipitation acide du lait écrémé (cas des caséinates). Les gommes d'origine microbienne sont obtenues par synthèse de ces macromolécules par des souches sélectionnées de micro-organismes en conditions contrôlées dans les fermenteurs. Quant aux gommes synthétiques, elles sont obtenues par modification ou dérivation des gommes naturelles et par synthèse chimique (Glicksman, 1969).

Tableau 1: Classification des gommés selon leur origine et leur composition en monomères constitutifs selon Glicksman (1969); Morley (1984) et Alistair (1995)

Origines	Gommés	Monomères constitutifs de gommés	Fonctions
Origine végétale * Exsudats de plantes	gomme arabique, gomme ghatti gomme karaya	Galactose-arabinose-rhamnose-acide glucuronique Arabinose-galactose-mannose-xylose-acide glucuronique Rhamnose-galactose-acide galacturonique.	Epaississant, stabilisant
*Extrait de fruits	pectines	Acide galacturonique-rhamnose-galactose-arabinose-xylose	Epaississant, gélifiant
*Extrait de graines	Gomme guar Gomme caroube	Galactose-mannose Galactose-mannose	Epaississant, stabilisant, émulsifiant, agent de suspension
*Extrait d'algues	Agar Alginates Carraghénanes	Galactose-3,6-anhydro-Lgalactose Acide mannuronique-acide guluronique Galactose sulfaté-Galactose	Epaississant, stabilisant, agent de suspension, gélifiant
*Céréales *tubercules	Amidons de blé, maïs, sorgho Amidons de pommes de terre	Glucose Glucose	Epaississant
Origine microbienne	Dextrane, xanthane	Glucose, mannose, acide glucuronique	Gélifiant, épaississant
Origine animale	Gélatine caséinates	Tous les acides aminés sauf le tryptophane Tous les acides aminés	Gélifiant, épaississant
Origine synthétique	dérivés de cellulose pectines méthylés amidons modifiés	Glucose Acide galacturonique Glucose	Epaississant, gélifiant, encapsulant, stabilisant

I-2-3-) Extraction et purification des gommes d'origine végétale

I-2-3-1-) Extraction

Il existe plusieurs techniques d'extraction des gommes. Elles diffèrent avec la nature des gommes. Néanmoins, sur la base des travaux de Ndjouenkeu *et al.*, (1996) et Vinod *et al.*, (2008), il se dégage une technique de base d'extraction en solution aqueuse des gommes des écorces, des racines ou des graines. C'est une extraction solide-liquide où le solvant d'extraction est généralement de l'eau et le solide renfermant le soluté (gommes) est constitué de matières végétales. L'extraction se fait par infusion où les gommes souvent occluses dans les cellules sont extraites par osmose à travers les parois cellulaires. Elle consiste à introduire une quantité de matières végétales fraîches ou séchées et découpées en grosses ou fines particules dans de l'eau chaude ou à verser de l'eau chaude sur la matière végétale afin de dissoudre les gommes, puis à laisser refroidir le mélange. L'élévation de la température a une influence favorable, car elle accroît souvent la solubilité et la facilité de diffusion du soluté et diminue la viscosité du liquide. Toutefois, des températures trop hautes sont à éviter, car dans ces conditions, il peut y avoir non seulement dégradation des gommes mais aussi extraction des composés nuisibles et indésirables. L'agitation des particules dans le solvant, qui a pour but de maintenir la matière végétale en suspension dans le liquide et de faciliter la diffusion du soluté a une influence favorable sur l'extraction. En fonction de la nature des gommes, le pH du milieu influence significativement le rendement d'extraction

I-2-3-2-) Purification des extraits bruts de gommes

La purification concerne particulièrement les extraits des gommes naturelles car les gommes synthétiques sont obtenues déjà pures (Doublier *et al.*, 1975). Les polysaccharides dans les tissus animaux ou végétaux peuvent être intimement liés à d'autres molécules comme les protéines, les acides nucléiques, d'autres polysaccharides ou de matières de faible masse

moléculaire. Pour caractériser un polysaccharide il est nécessaire de l'isoler comme une entité homogène (Danishefky et *al.*, 1985). Il n'existe pas une technique générale de purification de tous les polysaccharides. La technique employée dans chaque cas dépend des contaminants à éliminer et des propriétés du polysaccharide à étudier (Danishefky et *al.*, 1985).

La purification d'un polysaccharide consiste à éliminer les impuretés en dissolvant les polysaccharides extraits dans l'eau et en les précipitant par des solvants organiques tels que l'éthanol, l'acétone ou la pyridine (Timell, 1965). Certains polysaccharides peuvent être précipités d'une solution en ajoutant des sels ou en variant le pH (Danishefky et *al.*, 1985).

Les polysaccharides acides tels que les pectines ou l'acide alginique peuvent être précipités par ajout de cetyltriméthylammonium qui est un sel d'ammonium quaternaire (Bearce, 1965). Pour les polysaccharides fortement liés aux protéines, la purification passe par la digestion de ces protéines par les enzymes protéolytiques telles que la pepsine, la trypsine, la papaïne ou la pronase. Les acides aminés et les peptides qui en résultent sont séparés des polysaccharides par précipitation à l'acide trichloroacétique à 10% suivie d'une dialyse ou encore d'une précipitation des polysaccharides dans l'alcool. Une autre méthode largement utilisée pour à éliminer les protéines dans un extrait de polysaccharides est d'agiter cette solution après avoir ajouté du chloroforme et une petite quantité de butylalcool ou amylalcool (Roudier, 1954). La purification peut aussi se faire par fractionnement sur échangeur d'ions tels que le DEAE-cellulose ECTEOLA-cellulose ou la résine (Perlin, 1951; Bouveng et *al.*, 1960).

La purification des gommages polysaccharidiques est très importante pour leur caractérisation bien qu'elle présente quelques inconvénients tels que le coût élevé des procédés et le produit final peut ne pas présenter une régularité de degré de pureté. De plus, on est limité par la concentration finale du produit, car il faut de grands volumes d'eau et des solvants d'extraction (Moll et Moll, 1998).

I-2-4-) Propriétés fonctionnelles des gomm

Les propriétés fonctionnelles sont un ensemble de propriétés physico-chimiques et organoleptiques, déterminant la structure, la qualité technologique, la qualité nutritionnelle et l'acceptabilité d'un produit. Les polysaccharides d'origine naturelle ont été depuis des décennies utilisés dans les applications alimentaires pour leurs propriétés fonctionnelles. Ce sont principalement des polymères solubles dans l'eau provoquant une augmentation de la viscosité du milieu aqueux. Plusieurs d'entre eux sont considérés comme des fibres alimentaires et sont donc non digestibles (Rinaudo, 1994). Certains polysaccharides sont fortement utilisés comme additifs pour modifier les propriétés fonctionnelles des préparations alimentaires en contrôlant la texture. Les principaux facteurs de choix d'un polysaccharide comme hydrocolloïde pour une application donnée dépendent essentiellement de son action sur l'eau (pouvoir épaississant, gélifiant, anti cristallisant...), de sa résistance aux traitements thermiques (congélation, chauffage...), de sa non-digestibilité et de l'influence du pH et de la température sur les propriétés visqueuses des solutions (Doublier et *al.*, 1975). A cet égard, les gomm

I-2-4-1-) Propriétés épaississantes

L'épaississement consiste à augmenter la viscosité d'un liquide sans le rendre solide. L'effet épaississant des gomm

niveau moléculaire, contrairement à la gélification, l'épaississement se caractérise par des liaisons intramoléculaires inexistantes ou extrêmement faibles.

I-2-4-2-) Les propriétés gélifiantes

La gélification est un mécanisme physico-chimique qui aboutit à la formation d'un gel. Un gel est une substance colloïdale, de consistance visqueuse qui a tendance à gonfler en absorbant de l'eau. Au niveau moléculaire, la gélification peut être décrite simplement par l'association des macromolécules ou des fragments des macromolécules pour former un réseau tridimensionnel continu retenant entre ses mailles la phase liquide et capable de résister à certaines contraintes physiques (Sanderson, 1981; Glicksman, 1982). Selon Ress et *al.*, (1982), la formation de ces réseaux suppose donc l'organisation progressive des macromolécules initialement distribuées au hasard dans la solution par l'intermédiaire «des zones de jonction» entre les macromolécules. La nature du gel obtenu sera fonction de la structure du polymère en solution. En fonction du mécanisme de gélification on distingue trois types de gélification :

- ✓ la gélification en double hélice se caractérise par des zones de jonctions qui se font par association des zones régulières spiralées pour former des doubles hélices. Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes facilement rompues par élévation de la température. Les gels correspondants sont thermoréversibles (cf. carraghénanes).
- ✓ La gélification de type « boîte à œufs » ou « eggs box model » : ici, les gels se forment par association des zones régulières plissées qui sont stabilisées par des ions divalents où chaque cation neutralise deux charges négatives sur deux chaînes macromoléculaires différentes. Suivant la quantité des ions Ca^{2+} et la longueur des zones régulières concernées, ces gels sont thermosensibles ou non (cf. alginates et pectines).

- ✓ la gélification mixte : contrairement aux deux premiers modes de gélification qui se font par association entre les macromolécules du même type, le modèle de gélification mixte concerne les associations macromoléculaires de type différent et qui sont gélifiantes ou non si elles sont utilisées séparément. On rencontre des gommes non gélifiantes qui présentent des particularités de gélifier en mélanges avec d'autres hydrocolloïdes gélifiants ou non pour former par synergie des gels aux propriétés intéressantes (Lorient *et al.*, 1988). Le cas des gommes Caroube et Xanthane est un exemple de gélification mixte.

Les propriétés des gels varient largement avec la nature des gommes, propriétés qui leur permettent de se substituer les unes des autres. Dans la plupart des applications industrielles, cette variation de propriétés est due aux différences dans leurs structures chimiques, leur mécanisme de gélification, les propriétés rhéologiques des gels obtenus et dans leur stabilité.

I-2-4-3-) Propriétés stabilisantes

La stabilisation d'une solution par les gommes s'applique à une dispersion aqueuse où la phase continue est de l'eau et la phase dispersée est soit un solide (dispersion des solides) ou un liquide (émulsions ou dispersion des liquides) ou un gaz (les mousses) (Alistair, 1995). Dans tous les systèmes, la phase dispersée a tendance à se déstabiliser ou se séparer. L'ajout d'une quantité de gommes appropriées dans un système contribue à augmenter la viscosité de la phase aqueuse et par conséquent la tendance de la phase dispersée à migrer ou à fusionner est inhibée ou minimisée (Alistair, 1995). En effet, pour jouer le rôle de stabilisant, les gommes agissent comme des agents de liaison, des émulsifiants, des inhibiteurs de cristallisation et de synérèse, des agents stabilisant des mousses et des suspensions, ou comme des colloïdes protecteurs (Rinaudo, 1994).

I-2-4-4-) Propriétés émulsifiantes et stabilisation des émulsions

Un agent émulsifiant agit normalement comme agent actif de surface et permet la miscibilité de deux liquides dissemblables. Leur action émulsifiante résulte de la présence simultanée dans la molécule, de groupes qui attirent l'huile (groupes hydrophobes) et de groupes qui attirent l'eau (groupes hydrophiles). Leurs actions comme agents émulsifiants et stabilisants des émulsions se manifestent par (Dagorn-Scaviner *et al.*, 1987 ; Gueguen *et al.*, 1988; Lorient *et al.*, 1988):

- ✓ la diminution de la tension interfaciale due à l'adsorption des émulsifiants à l'interface eau/huile. Cette action est d'autant plus importante que la molécule est linéaire et présente une haute valeur d'adsorption,
- ✓ la formation d'une couche rigide et cohérente autour des globules d'huile. Une concentration élevée en agent émulsifiant est nécessaire pour former une couche visqueuse qui permet une bonne stabilisation des émulsions,
- ✓ la stabilisation des dispersions par diminution de l'énergie libre totale de surface qui limite la coalescence et la floculation.

Les gommes solubles dans l'eau sont utilisées dans la préparation des émulsions, mais elles ne sont pas de vraies agents émulsifiants parce qu'elles n'ont pas la capacité de former des liaisons hydrophiles-lipophiles. Néanmoins, leurs rôles comme agents stabilisants des émulsions ou protecteurs se manifeste par une augmentation de la viscosité et la formation de gels dans la phase aqueuse (Glicksman, 1969; Walker, 1984; Alistair, 1995). Leur rôle stabilisant sur les émulsions est fonction de leurs conformations et leurs propriétés rhéologiques.

Les gommes par leurs propriétés adhésives, gélifiantes, épaississantes et de fouettage ont pour rôle au final d'améliorer la texture des produits alimentaires.

I-2-5-) Structure et conformations des gommages polysaccharidiques

La molécule de base dans la formation des polysaccharides est un monosaccharide. Les sucres monomères peuvent se trouver dans le polysaccharide sous la forme simple, mais on peut également les trouver porteurs de certains substituants tels que les sulfates, les éthers méthyliques, les esters (acétyles) et les acétates. Dans la chaîne de polysaccharide, les liaisons entre les monomères sont des liaisons osidiques. Le mode de liaison des résidus de monosaccharides dans la chaîne dépend des angles dièdres entre les résidus adjacents. La valeur de ces angles influence la conformation des polysaccharides et par conséquent leurs propriétés rhéologiques en solution. Ces angles peuvent avoir une même valeur à toutes les positions le long de la chaîne du polymère et conduire à une conformation ordonnée de la chaîne (l'état solide), ou alors être constamment en fluctuation pour donner une conformation en « pelote » désordonné et au hasard (random coil) (Morris, 1990a).

En conformation désordonnée, la forme du polysaccharide change constamment sous l'effet du mouvement brownien. Par contre, en conformation ordonnée, trois types de géométrie structurale peuvent être observés en fonction de la configuration et de la conformation des résidus impliqués dans la formation des angles dièdres (figure 5):

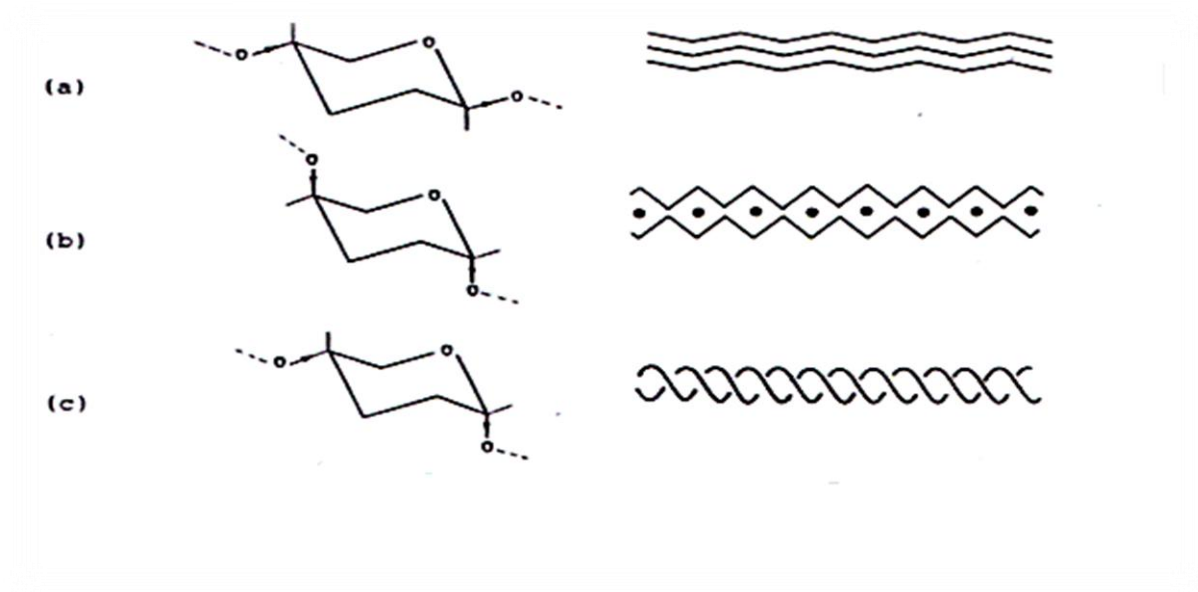


Figure 5: Relation entre l'orientation relative des liaisons et des résidus de monosaccharides et la nature des structures des polysaccharides à l'état solide.

- ✓ la structure à géométrie étalée (figure 5a) inhérente à une configuration di-équatoriale des liaisons impliquées dans la formation de l'angle dièdre. Cette configuration est caractéristique des liaisons β -pyranose et constituent la chaîne principale de certaines gommes comme la cellulose (liaisons 1,4 de β -D-glucose), des galactomanannes (de β -D-mannose) et les alginates (de β -D-acide mannuronique),
- ✓ la structure à géométrie alvéolée (« Egg-box ») résultant d'une configuration di-axiale des liaisons impliquées dans la formation de l'angle dièdre (figure 5b). Ce type de structure est rencontré dans les alginates (chaîne de 1,4- α -L-guluronate) et dans les pectines (chaîne de 1,4- α -D-galacturonate). Les sels divalents peuvent se fixer dans les alvéoles et contribuer à réduire les répulsions électrostatiques intermoléculaires et à stabiliser la structure ordonnée. La formation et la dissociation des zones de jonction sont influencées par des facteurs externes tels que la température, la nature ou la qualité du solvant, la force ionique et la concentration spécifique des ions métalliques (Morris, 1990a) et,

- ✓ la structure hélicoïdale, résultant d'une configuration axiale et équatoriale des liaisons impliquées dans la formation de l'angle dièdre (figure 5c). Ces structures sont caractéristiques des amyloses, des agaroses et des carraghénanes.

I-2-6-) Relation structure-fonctionnalités des gommages

Plusieurs polysaccharides sont identifiés comme des additifs alimentaires valables grâce à leurs propriétés physico-chimiques. En général, les polymères utilisés pour les applications alimentaires sont principalement des polysaccharides épaississants ou gélifiants. Certains sont également employés pour stabiliser les émulsions ou les suspensions (Harris, 1990; Dickinson, 1999; Rinaudo, 1991; Phillips *et al.*, 1992). Le rôle des polysaccharides dans la viscosité d'une solution aqueuse est directement en relation avec sa rigidité qui dépend principalement des structures primaires (nature des monosaccharides et la position des liaisons osidiques) et secondaires (liaisons hydrogènes impliquant les fonctions hydroxyles) et du poids moléculaire. En effet, les gommages de structure linéaire lorsqu'elles sont mises en solution aqueuse développent une viscosité plus élevée que celles de structure ramifiée ayant les mêmes nature et nombre de monosaccharides. Selon Roy (1993) ce comportement peut être justifié par le fait que les macromolécules à structure linéaire, par leur rayon de giration plus élevé, occupent un grand espace en solution et par conséquent développent une grande viscosité.

Concernant la capacité gélifiante des polysaccharides, elle dépend principalement des interactions moléculaires (parfois en présence des ions métalliques) contrôlées par la structure chimique et les conditions thermodynamiques.

Au niveau moléculaire, les propriétés développées par les gommages en solution sont dues à la formation de liaisons hydrogènes entre ces macromolécules elles-mêmes, ou encore avec les molécules d'eau du milieu (liaisons inter et intramoléculaires). L'interaction avec l'eau est à l'origine d'une conformation tridimensionnelle des gommages en solution et

s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du milieu et la formation de gels. Le réseau tridimensionnel formé par les solutions concentrées retardent ou ralentissent les mouvements des solides, des liquides ou des gaz emprisonnés dans le réseau, contribuant ainsi à la stabilisation du milieu.

Au-delà de leurs interactions entre eux et avec l'eau, les polysaccharides interagissent aussi avec d'autres molécules dans leur environnement et produisent des effets physiques spécifiques. Par exemple, ils peuvent interagir avec les protéines dans un milieu et produire une suspension et la stabilisation des solutions, ou avec les lipides pour produire des effets d'émulsification (Glicksman, 1982). L'interaction des hydrocolloïdes avec d'autres molécules se traduit par leur capacité à s'adsorber à une large gamme de surface. Le type d'adsorption dépend de la nature des groupements chimiques présents en surface de la molécule de polymère et/ou à l'intérieur de la région interfaciale. Ce phénomène est d'une importance significative dans les propriétés des hydrocolloïdes telles que la stabilisation des émulsions, l'adhésion et le contrôle de la taille des cristaux (Walker, 1984).

I-3-) Rhéologie des gommages hydrocolloïdes

I-3-1-) Définition et concept de base

La rhéologie est la science qui étudie et décrit l'écoulement, la déformation et la rupture des corps sous l'effet d'une contrainte (Couarraze et Grossiord ; 2000). Elle a été considérée comme un domaine majeur dans les sciences des polymères. Les techniques rhéologiques ont été utilisées pour la détermination de la taille moléculaire, la forme, la stabilité et la structure des matériaux et des propriétés d'écoulement des fluides dans des conditions variées. La rhéologie est régie par la relation entre la force, la déformation et le temps. Elle peut être fonction de certains facteurs tels que la température et d'autres facteurs liés au milieu comme la nature physico-chimique du produit ou du polymère, la force ionique (Glicksman, 1982; Gouarraze et Grossiord, 2000).

La rhéologie met en œuvre couramment un mouvement appelé mouvement de cisaillement. Un exemple particulièrement simple de cisaillement concerne le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes (Figure 6), l'une au repos et l'autre animée d'un déplacement parallèle à la première. Ce mouvement peut être celui d'une peinture étalée sur un mur, d'une crème cosmétique étendue sur la peau, du beurre étalé sur la tartine du pain (Couarraze et Grossiord, 2000).

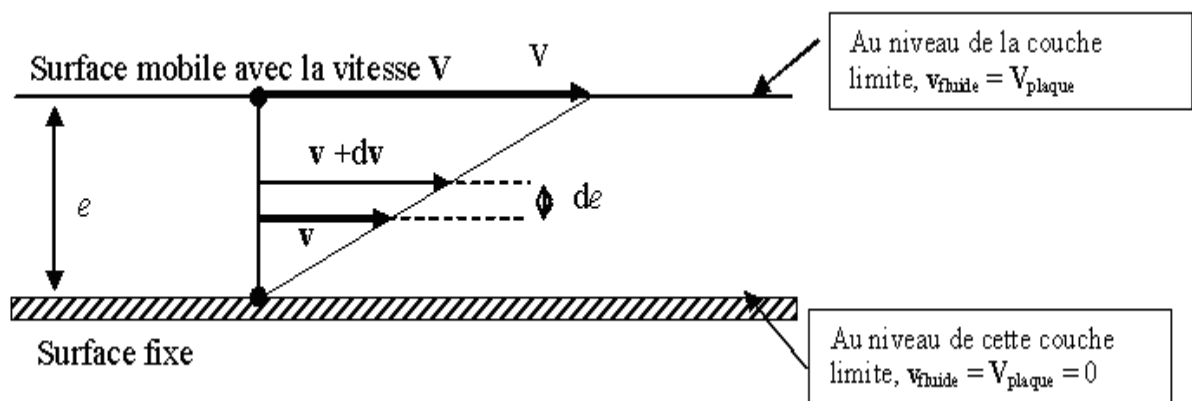


Figure 6: Mouvement de cisaillement entre deux surfaces planes

Sous l'effet de ce cisaillement, le fluide s'écoule en couches planes parallèles entre elles, animées des vitesses différentes qui varient continument de « 0 » pour la couche au contact de la surface fixe à « V » pour la couche au contact de la surface mobile. Pendant toute la durée de l'écoulement, on suppose que le mouvement est laminaire c'est-à-dire les couches glissent les unes sur les autres et que le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur « de » infiniment minces sans qu'il y ait transfert de matières entre les couches. Deux grandeurs servent à caractériser quantitativement ce cisaillement notamment la vitesse de cisaillement « $\dot{\gamma}$ » et la contrainte de cisaillement « τ ». La première encore appelé gradient de vitesse caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites et elle est égale au quotient de la vitesse V et l'épaisseur « e » de l'échantillon (Eq. 1)

$$\dot{\gamma}(s^{-1}) = \frac{V}{e} \quad (1)$$

«V» est exprimé en $m.s^{-1}$ et « e » en m.

La deuxième, la contrainte de cisaillement, est caractérisée par le fait que, sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît en effet des forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellement à la surface de ces couches (figure 7).

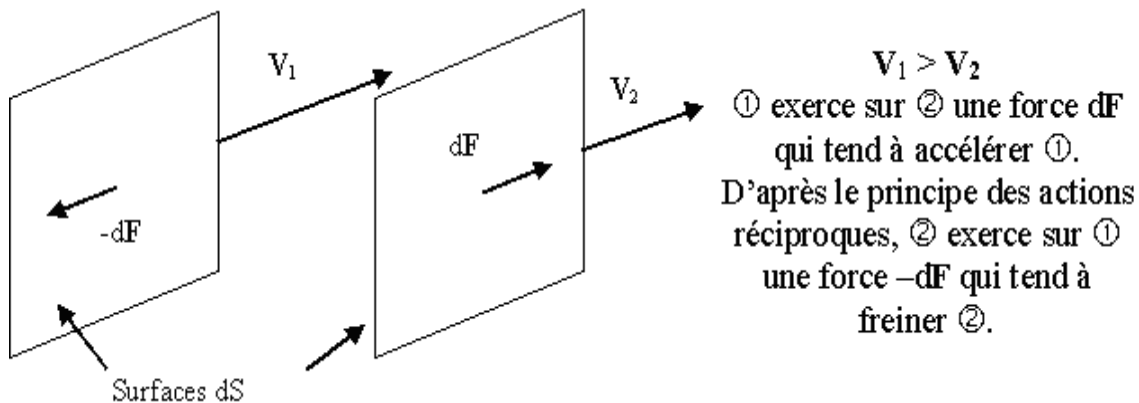


Figure 7: Forces de frottement entre deux couches

Ces forces dépendent de la surface considérée et lorsqu'elles sont rapportées à l'unité de surface (S), permettent de définir la contrainte de cisaillement donnée par (Eq. 2):

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad (2)$$

où τ est exprimé en N/m^2 et équivalent en pascal (Pa), F en N (Newton) et S en m^2

C'est une grandeur définie en tout point du matériau. Elle varie en général d'une couche à l'autre, mais est constante en tout point de la même couche. En général, la contrainte de cisaillement augmente avec la vitesse de cisaillement. Lors du cisaillement, le déplacement des particules des fluides d'une couche pendant une durée «t» est appelé la déformation.

Le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement donne une idée sur la propriété d'un matériau qui est sa viscosité donnée par (Eq. 3):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Cette viscosité est appelée viscosité dynamique. La viscosité se définit selon Macosko, (1994) comme la résistance frictionnelle qu'un fluide en mouvement oppose à une force de cisaillement. La viscosité est la base de la propriété rhéologique qui caractérise le comportement d'écoulement des solutions (Glicksman, 1982). L'opération fondamentale dans les mesures rhéologiques consiste en l'application d'une force à l'échantillon suivi de la mesure de la déformation ou bien l'application d'une déformation et la mesure de la résistance de l'échantillon. La viscosité est un paramètre qui intervient aussi dans la mesure du débit, dans les calculs des coefficients de transfert thermique et dans le contrôle des processus chimiques. La connaissance des coefficients de viscosité suffit parfois pour caractériser de façon précise le comportement rhéologique du matériau. Elle constitue le facteur principal dans la distinction entre les différents types de fluides. Bien plus, c'est aussi un facteur important dans l'acceptabilité organoleptique de plusieurs produits alimentaires (Glicksman, 1982).

I-3-2-) Rhéologie des gommages en solution

La valeur d'utilisation d'une gomme dépend de ses propriétés rhéologiques. La plupart des gommages, généralement les polysaccharides des végétaux, sont des polymères principalement solubles dans l'eau et qui causent une augmentation de la viscosité du milieu aqueux. L'étude des propriétés rhéologiques d'une solution macromoléculaire se fait généralement en deux états notamment en état dilué et en état concentré (Doublier, 1975).

I-3-2-1-) Rhéologie des gommages en régime dilué

Ce sont des solutions à régime dilué ou semi-dilué de faible concentration en polysaccharides habituellement inférieure à 0,2g/100mL (Nedonchelle, 1968; Doublier et

Launay, 1974). Cette valeur de concentration est un ordre de grandeur, puisque cette limite est variable en fonction de la nature des polysaccharides. Dans une telle solution où les particules de macromolécules sont grandes par rapport aux molécules d'eau, l'écoulement de la suspension est perturbé. La présence de ces particules de grandes tailles, même à de très faibles concentrations, provoque un accroissement de la viscosité par rapport au solvant pur (Sagou, 2008). Dans ce genre de système appelé système newtonien, la relation entre la déformation ou contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement est linéaire (figure 8).

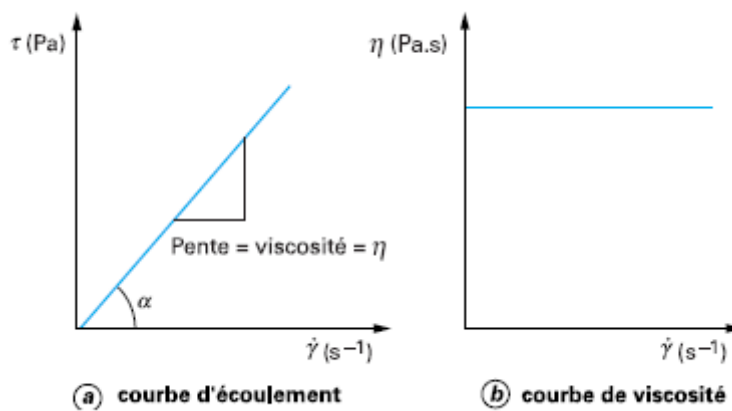


Figure 8 : Courbes d'écoulement **(a)** et de viscosité **(b)** des liquides newtoniens

Cette viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement est appelée viscosité absolue.

Il s'agit là des solutions visqueuses les plus simples caractérisées par la relation d'Ostwald de

Waele appelée aussi loi en puissance (Eq. 4) : $\eta = k \dot{\gamma}^n$ (4)

où est k , l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement et prend la valeur 1.

Afin d'évaluer la perturbation liée aux particules, indépendamment du milieu dispersant, on définit habituellement (Champetier et Monnerie, 1969, Rotureau, 2005; cité par Sagou, 2008) :

- ✓ **la viscosité relative** dans le cas où l'on veut observer la modification de la viscosité d'un solvant (par exemple par addition de matières ou lors d'une réaction). Cette viscosité est obtenue en mettant en rapport la viscosité du solvant notée η_s exempt des

matières dissoutes avec la viscosité η_L d'un liquide contenant de la matière dissoute et donnée par la formule suivante (Eq. 5) :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_L}{\eta_s} \quad (5)$$

✓ **la viscosité spécifique** : elle découle de la viscosité relative. Elle est obtenue à partir de la viscosité relative moins la valeur 1 c'est-à-dire (Eq. 6):

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (6)$$

✓ **la viscosité réduite** : elle est obtenue en divisant la viscosité spécifique par la concentration C de la solution selon la formule suivante (Eq. 7) :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (7)$$

✓ **la viscosité intrinsèque** : elle mesure la perturbation introduite dans le solvant par une seule particule ou 1g de polymère (Champetier et Monnerie, 1969), elle se définit également comme la limite de la viscosité réduite quand la concentration tend vers zéro c'est-à-dire (Eq. 8):

$$[\eta] = \lim \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) \quad (8)$$

Lorsque $C \rightarrow 0$ et $\dot{\gamma} \rightarrow 0$

La relation empirique de Mark-Houwink établie pour de nombreux polymères, montre comment cette perturbation varie avec la masse moléculaire; cette relation est donnée par (Eq. 9):

$$[\eta] = k \times M_w^a \quad (9)$$

Où k désigne une constante caractéristique du polymère et du solvant à la température d'expérimentation, M_w le poids moléculaire moyen et «a» un paramètre en relation avec la forme du polymère. Selon Lorient et *al.*, (1988) et Schramm, 2000, la viscosité intrinsèque est une mesure indirecte du volume hydrodynamique de la macromolécule. Elle permet non seulement la prédiction des propriétés épaississantes en milieu dilué, mais aussi celle des concentrations limites où les enchevêtrements macromoléculaires apparaissent. Par ailleurs, on note une relation entre la viscosité intrinsèque et la force ionique (Eq.10):

$$[\eta] = a + S \times I^{0,5} \quad (10)$$

où «a» est un paramètre en relation avec la forme du polymère, «I» la force ionique et S la pente de la droite (Eq.11) :

$$[\eta] = f(I^{0,5}) \quad \text{à concentration et température constantes} \quad (11)$$

La viscosité intrinsèque peut aussi être obtenue graphiquement par extrapolation à dilution nulle de 3 graphes (Eq. 11, 12, 13) selon la méthode de Geoffrey et *al.*, (1982).

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad \text{en fonction de } C \text{ (g/dl)} ; \quad \text{Graphe de Kraemer (Kraemer, 1938)} \quad (12)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} \quad \text{en fonction de } C \text{ (g/dl)} ; \quad \text{Graphe de Huggins (Huggins, 1942)} \quad (13)$$

$$\left[\frac{2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})}{C} \right]^{0,5} \quad \text{Extrapolation en un point} \quad (14)$$

Les mesures rhéologiques dans cette zone s'obtiennent généralement par la mesure du temps d'écoulement entre deux points d'un volume défini de la solution dans un tube capillaire.

I-3-2-2-) Rhéologie des gommés en régime concentrée

Pour des concentrations élevées, les solutions de macromolécules ont un comportement non-newtonien. Dans ce genre de système, il n'y a pas de proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de cisaillement; la viscosité varie en fonction de τ (ou $\dot{\gamma}$) définie à l'équation (15). Par analogie avec les fluides newtoniens, on définit une viscosité apparente notée η_a :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1} \quad (15)$$

Les courbes de variation de la contrainte de cisaillement ou de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse de cisaillement sont respectivement des courbes d'écoulement et de viscosité.

Les polysaccharides présentent généralement en solution une conformation au hasard (ou random coil), en fonction de leur taille, ils forment des blocs désordonnés ou des anneaux avec des formes qui fluctuent instantanément de manière aléatoire sous l'effet des mouvements browniens (Rees et *al.*, 1982, Glicksman, 1982). Le volume occupé par ces macromolécules en « random coil » augmente la viscosité du solvant. Il est donc indispensable d'avoir une contrainte suffisante appelée contrainte seuil pour initier l'écoulement d'une telle solution colloïdale. En fonction du seuil de contrainte à appliquer ou non pour induire l'écoulement, on peut avoir des solutions à contraintes critiques et celles sans contrainte critique.

Dans les solutions sans contrainte critique, l'allure des courbes d'écoulement correspond généralement à un comportement rhéofluidifiant et très peu à un comportement rhéoépaississant. Les solutions rhéofluidifiantes ou pseuplastiques sont caractérisées par leurs viscosités apparentes qui diminuent avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement tandis que leurs contraintes de déformation quant à elles augmentent avec la vitesse de déformation pour atteindre un plateau (figure 9). La valeur de l'indice d'écoulement est de : $0 < n < 1$

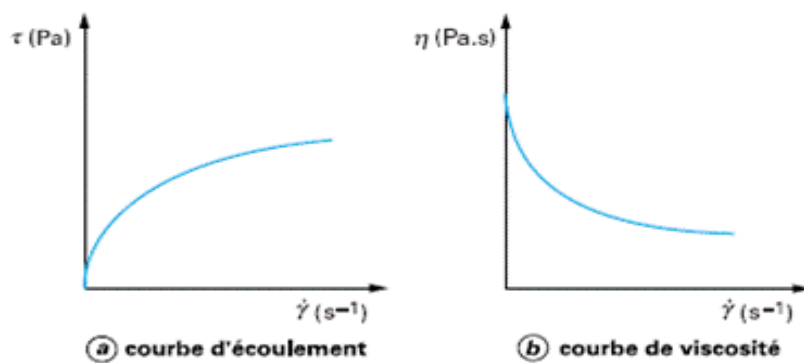


Figure 9 : Courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'un fluide pseudoplastique sans contrainte seuil

Ce type de comportement appelé par Morris *et al.*, (1981) et Morris (1984, 1990a, 1990b) « déformation par amincissement » résulte du fait qu'au repos, tous les polymères en solution aqueuse présentent un ordre interne irrégulier induisant une résistance importante à l'écoulement, donc une viscosité élevée. Lors de l'augmentation de gradient de vitesse de cisaillement, les particules en suspension s'orientent dans le sens de l'écoulement, permettant un meilleur glissement des particules, provoquant ainsi une diminution de la viscosité (figure 10).

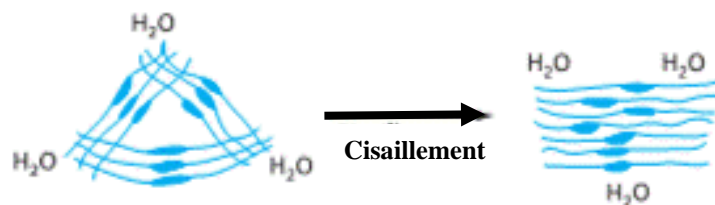


Figure 10: Représentation schématique d'une déformation par amincissement

Les fluides pseudoplastiques qui possèdent une contrainte seuil ont un comportement plastique et présentent des courbes d'écoulement qui coupent l'ordonnée non pas à l'origine, mais en un point appelé point de fluage ou seuil d'écoulement noté τ_c (figure 11a et b).

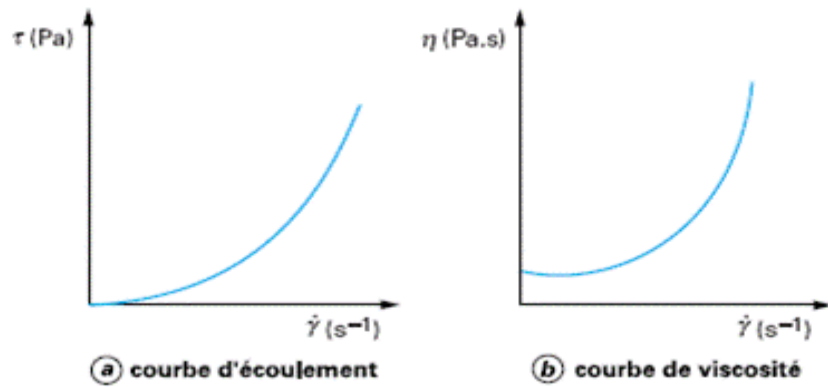


Figure 11 : Courbe d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'un fluide pseudoplastique à contrainte seuil

Ce comportement peut s'expliquer qualitativement en supposant que la solution concentrée au repos comporte des particules floculées et présente une structure tridimensionnelle rigide (forces de Van der Wals) susceptible de résister à des contraintes inférieures à τ_c . Dès que l'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit et le comportement du fluide devient newtonien. Lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, le système se comporte comme un solide.

Pour les solutions rhéopaisissantes ou dilatantes, la viscosité apparente croît avec le gradient de vitesse de cisaillement et la valeur d'indice d'écoulement est supérieure à 1 ($n > 1$).

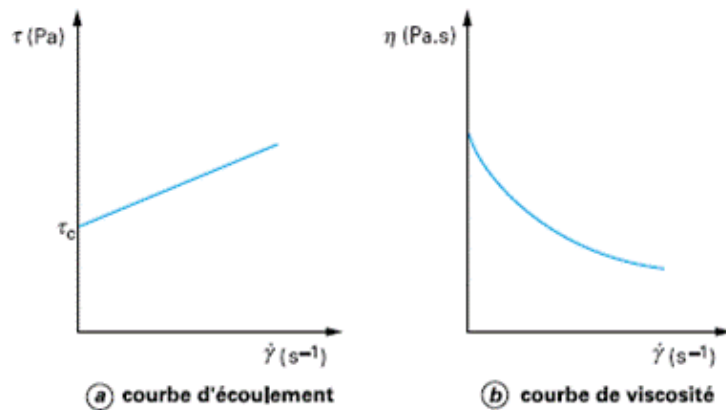


Figure 12 : Courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'une solution rhéopaisissante.

Ce type d'écoulement est caractéristique des solutions très concentrées de polymères hautement ramifiés par exemple les solutions d'amidon (Couarraze et Grossiord, 2000).

Par ailleurs, au cours du cisaillement d'une solution macromoléculaire, on observe une désorganisation de structure des macromolécules, mais lorsqu'on supprime la contrainte et après une période de repos, les molécules se restructurent progressivement pour retrouver leur forme de départ: on parlera de thixotropie. Par contre, lorsqu'on observe plutôt une organisation de structure ou restructuration du produit, il s'agira de rhéopexie.

I-3-2-3-) Viscoélasticité des gommés

Les solutions de gommés pour des concentrations élevées peuvent avoir un comportement viscoélastique. Ces solutions présentent à la fois des caractéristiques des fluides précédents (rhéoépaississement, pseudoplasticité, thixotropie ou rhéopexie) et des solides et qui retrouvent partiellement leur forme primitive après l'arrêt de la déformation.

I-3-2-4-) Influences des conditions du milieu sur la viscosité des gommés

La viscosité des gommés polysaccharidiques en solution est influencée par leurs propriétés structurales qui sont affectées par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la nature et la concentration en ions (force ionique). L'influence de ces facteurs dépend de la concentration en polysaccharides. La présence en solutions d'autres hydrocolloïdes affectent également sa viscosité. Tous ces facteurs agissent à la base en affectant les interactions intermoléculaires (Alistair et Shirley, 1995).

I-3-2-4-1-) Influence de la concentration

La concentration en polymères d'une solution joue un rôle important dans sa rhéologie. À faible concentration (régime dilué), les anneaux sont isolés et peuvent donc librement se mouvoir. Lorsque la concentration de la solution augmente (régime semi-dilué à concentré), les anneaux de polymères commencent à se toucher les uns les autres, suivi d'une

interpénétration des chaînes et leurs chevauchements. Ceci conduit à la formation d'une structure en natte enchevêtrée. La transition d'une solution diluée vers une solution semi-diluée (réseau enchevêtré) est accompagnée d'une augmentation remarquable de la viscosité (De Gennes, 1979 ; Candau *et al.*, 1995 ; Fontanille et Gnanou, 2002). Cette augmentation est proportionnelle au nombre de chaînes présentes par unité de volume du solvant. Daoud *et al* (cité par Walker, 1984 et Ndjouenkeu *et al.*, 1997) ont défini pour les polysaccharides hautement solubles, une concentration critique notée C^* , concentration à partir de laquelle, les enchevêtrements commencent à apparaître progressivement. Cette concentration indique l'occupation du volume total par les macromolécules. Elle est déterminée en première approximation par le croisement des deux segments de droite provenant d'une courbe maîtresse donnant la viscosité spécifique à gradient de vitesse nul ou très faible en fonction de la concentration en polymère (figure 13).

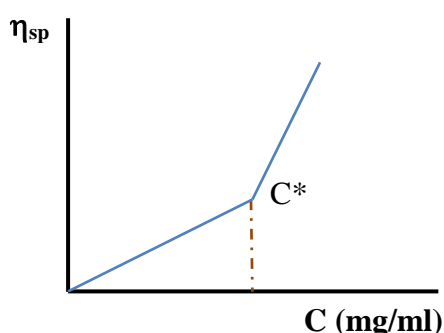


Figure 13: Courbe maîtresse de variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polysaccharides

Lorsque la solution est diluée ($C < C^*$), la viscosité montre une dépendance négligeable sur la vitesse de cisaillement. En solution sémi-diluée ($C > C^*$), la viscosité reste constante à des faibles gradients vitesses, tandis qu'elle diminue sous l'effet des gradients vitesses élevés (rhéofluidification).

I-3-2-4-2-) Influence de la température

L'écoulement d'un liquide visqueux est décrit comme le franchissement d'une barrière énergétique par une unité moléculaire de ce liquide. Cette transition est accélérée par l'élévation de la température de la solution; raison pour laquelle Andrade (1930) et Eyring (1935) expriment la viscosité comme une fonction de la température de la forme:

$$\eta = A.\exp\left(\frac{E_{ac}}{R}\right)\frac{1}{T} \quad (16)$$

où E_{ac} (en $J.mol^{-1}$) représente l'énergie d'activation d'écoulement, R constante de gaz parfait, T la température ($^{\circ}K$) de la solution et A une constante pré-exponentielle d'Arrhenius. E_{ac} et A peuvent être obtenus à partir de la représentation de la courbe de $\ln\eta = f(1/T)$ et varient avec la concentration de la solution, la masse moléculaire du polymère, la nature du solvant et les interactions intermoléculaires (Moore et Brown, 1959; Moore et Murphy, 1962; Moore et Fort, 1963; Moore et Saito, 1965). Pour une solution non newtonienne, l'énergie d'activation est encore fonction du gradient de vitesse (Green, 1952).

On note une corrélation parfaite et négative entre la température et l'énergie d'activation d'écoulement (Gouarraze et Grossiord, 2000). Pour une concentration en polysaccharides donnée, une faible énergie d'activation d'écoulement indique de faibles interactions intra et interchaînes des polysaccharides. Les polysaccharides linéaires sont fortement liés par des liaisons inter ou intrachaînes et ont par conséquent une forte énergie d'activation par rapport aux polymères ramifiées. En général, la viscosité des solutions de polysaccharides diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Cette diminution peut être due (De Paula et Rodrigues, 1995):

- ✓ à la transition de la solution d'un équilibre à un autre, suite à l'énergie nécessaire produite par la chaleur pour surmonter la barrière de l'énergie potentielle;
- ✓ à la dégradation des polysaccharides;

- ✓ au changement de conformation des polysaccharides en solution.

Par contre, en solution diluée les viscosités intrinsèques des polymères peuvent augmenter, diminuer ou rester stables sous l'effet de l'augmentation de la température (Moore et al 1965). Globalement, la température influence la viscosité des solutions de polymères en modifiant les valeurs de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement.

I-3-2-4-3-) Influences de la présence des charges et du pH du milieu

Les polysaccharides peuvent être divisés en deux groupes selon les charges qu'ils portent (de Man, 1990) cité par Ndjouenkeu (1995):

- ✓ Les polysaccharides neutres : ils sont faiblement affectés par le changement du pH. Les sels à faibles concentrations n'ont réellement pas d'effets sur leurs propriétés. Mais, à des hautes concentrations en sels, les liaisons hydrogènes avec l'eau peuvent être supprimées au profit de celles avec les sels. Cette suppression des liaisons peut provoquer la précipitation des polysaccharides qui s'accompagne de la diminution de la viscosité de la solution. Ces polysaccharides sont entre autres la gomme caroube et la gomme Guar qui présentent de longues chaînes droites avec de courts branchements.
- ✓ Les polysaccharides chargés sont des polymères dont les molécules contiennent des groupements chargés le long de la chaîne. Dans les polysaccharides naturels, les groupements chargés sont en général acides comme les groupements carboxyles (-COO^-) et acétyls présents dans le glycogène, les amidons solubles, la gomme arabique, les alginates, les pectates, la pectine et les pectinates...etc, les groupements esters sulfuriques (-OSO_3^-) quant à eux se trouvent dans la gomme Agar et les carraghénanes. La dissociation des groupements chargés peut être plus ou moins forte selon le pH et la teneur en électrolytes du milieu. En effet, ces polysaccharides précipitent à faible pH ($\text{pH} \leq 3$), tandis qu'à de hautes valeurs de pH, les ions des sels

alcalins sont fortement ionisés et les charges gardent les molécules étalées et sous une forme fortement hydratées. Ceci conduit à une solution stable. Les cations divalents peuvent former des ponts entre les molécules voisines et conduisent à la formation de gels. Lorsque la teneur en cations multivalents est très élevée, la précipitation des molécules peut être observée. Les polysaccharides à groupements ester acides ont un fort comportement acide. L'ionisation des groupements sulfuriques n'est pas fortement réduite à faible pH. Certaines gommes sont stables en solutions à de faibles valeurs de pH.

I-3-2-4-3-) Influence de la force ionique

La viscosité des solutions de polymères neutres est proportionnelle à leur concentration en régime dilué. Par contre, ce n'est pas le cas pour les polymères chargés dont le comportement hydrodynamique diffère de celui des polymères non ionisables. Les exsudats de gommes des plantes sont généralement des polysaccharides acides. En solution, leurs charges sont obtenues par dissociation des groupements ($-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$) fortement liés aux polysaccharides et cette dissociation est fonction du pH. Néanmoins certains électrolytes appelés électrolytes indifférents peuvent influencer la charge et induire le changement de signe de la macromolécule en solution. L'une des conséquences directe de la présence de charges est la création des mouvements de particules dans un champ électrique.

Les polysaccharides chargés montrent une forte dépendance de la viscosité en fonction de la force ionique de la solution. En effet, en absence de sels cationiques, les charges négatives produisent une forte répulsion intermoléculaire et par conséquent les chaînes sont étalées dans toute la solution. Ce comportement justifie la forte viscosité des gommes dans l'eau distillée. Lorsque les cations monovalents de faible concentration sont ajoutés à une telle solution, ils se fixent sur certaines charges, les neutralisent (effet écran de charges), et par conséquent réduisent les répulsions et l'expansion des molécules ce qui induit une baisse

significative de la viscosité apparente (Medina-Torres et *al.*, 2000). Lorsque ce sont les cations multivalents qui sont ajoutés, il peut y avoir, en plus des effets écran des charges, une création des zones de jonction responsables des interactions inter et intra macromoléculaires. La viscosité résultante d'une telle solution dans ce cas dépendra des contributions relatives à ces effets antagonistes (De Paula et Rodrigues, 1995). En régime très concentré, la présence des ions multivalents peut produire des interactions entre les chaînes et conduire à une augmentation de la viscosité ou à la formation de gels. Néanmoins, lorsque la concentration en sels multivalents est élevée, la précipitation des polysaccharides en solution peut aussi se produire suite à la formation des zones de jonction. C'est le cas de certains exsudats tels que la gomme arabique et la gomme karaya (Meer, 1980) cité par De Paula et Rodrigues (1995). Pour le cas de la gomme xanthane, en solution sans sel ou à très faible force ionique, les interactions électrostatiques entre les molécules linéaires ou sphériques de polysaccharides sont élevées. Elles se traduisent par une augmentation de la viscosité réduite en régime extrêmement dilué (Borsali *et al.*, 1992) cité par Sagou 2008. Par contre, à salinité élevée, leur viscosité augmente en raison du processus d'agrégation qui se met en place (Tinland et Rinaudo, 1989) cité par Sagou (2008).

Par ailleurs, Il existe différents degrés d'interactions inter et intramoléculaires (affinité pour le site de liaison) en fonction de la charge du cation ajouté en solution. Ils sont proportionnels à la charge de l'ion: les ions trivalents (par exemple l'ion Al^{3+}) sont des agents d'interactions plus efficaces que les divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et les monovalents (Na^+ , K^+) (De Paula et Rodrigues, 1995).

I-3-3-) Applications alimentaires des gommages hydrocolloïdes

I-3-3-1-) Produits de cuisson

Les gommages ont été utilisées en panification à base du blé ou du mélange blé-seigle dans le but d'augmenter la durée de conservation du pain en ralentissant le phénomène de rétrogradation. C'est le cas de la carboxyméthylcellulose, des carraghénanes et de la gomme guar incorporés dans des farines à des doses comprises entre 0,5 et 1%, et qui permettent d'allonger de 3 à 24 heures la période pendant laquelle le pain peut-être considéré frais, avec une mie plus appétissante (Doublier, 1975).

Dans les glaçages des gâteaux, les carraghénanes et l'agar ont été incorporés pendant la préparation pour contrôler les phénomènes de cristallisation qui surviennent lors des traitements thermiques ou de réfrigération (Glicksman, 1969).

En charcuterie, les gommages sont utilisées pour leur haute capacité de rétention d'eau. C'est ainsi que l'adjonction de 0,5% de carraghénanes en présence de chlorure de potassium permet d'éviter l'apparition de jus dans le corned beef (Doublier et *al.*, 1975).

I-3-3-2-) Sauces et potages

Dans les potages, au cours de leur stockage, la synérèse accompagnée d'une exsudation de liquide conduit aux potages peu agréables. L'incorporation des gommages telles que les alginates, les carraghénanes, l'agar en mélange avec les amidons lors de la préparation, augmentent la résistance aux traitements thermiques comme la pasteurisation ou la réfrigération. Les gommages adragantes ou l'alginate de propylène glycol sont efficaces pour empêcher la séparation de phases pendant la conservation des sauces émulsionnées (Glicksman, 1969).

I-3-3-3-) Produits laitiers

Les alginates employés à une concentration de 0,2% dans les préparations du yaourt aux fruits permettent non seulement d'obtenir des gels thermorésistants mais aussi d'empêcher la diffusion du sucre de fruits dans le caillé (Doublier et *al.*, 1975).

Dans la formulation des crèmes glacées industrielles, la carboxymethylcellulose est utilisée pour empêcher la formation des cristaux de glace de grande dimension en retenant l'eau libre dans un réseau tridimensionnel, ce qui donne une texture onctueuse à la crème (Glicksman, 1962).

I-3-3-4-) Confiseries

Les gommés alimentaires ont des applications intéressantes en confiserie. L'incorporation de caroube ou de gomme guar en mélange avec de l'amidon permet d'éviter la synérèse qui accompagne la rétrogradation de ce dernier. L'Agar est employé dans les articles gélifiés à pH neutre. Sa lenteur de prise facilite le débullage, ce qui donne des gels transparents. La concentration finale dans le produit est de l'ordre de 1%. Dans certaines confiseries, on peut utiliser les alginates pour réduire la taille des cristaux de sucres ou pour remplacer l'amidon (Moll et Moll, 1998).

I-3-3-5-) Les jus de fruits

La gélatine est utilisée comme agent de décantation dans la préparation des jus. En effet, la gélatine lie toutes les particules grossières contenues dans le liquide et cet amalgame se dépose ensuite au fond du récipient (Alistair, 1995).

I-3-3-6-) Utilisation des gommés en panification

La caractéristique la plus recherchée en panification est le gonflement de la pâte. Ce caractère est beaucoup plus apprécié dans la farine de blé en raison de la présence du gluten dans cette céréale. Une telle approche convient aux pays développés où le blé constitue la céréale majeure cultivée pour la panification. Par contre, dans les pays tropicaux, particulièrement en Afrique, la production de blé est faible, pourtant la consommation de ce produit à travers les produits panifiés est en augmentation. Une grande quantité de blé est donc importée, ce qui coûte très cher en termes de balance des paiements aux pays africains.

Une des premières solutions proposée a été l'utilisation des farines de céréales locales (maïs, sorgho et mil), soit seules ou en combinaison à la farine de blé. Malheureusement, les céréales locales ne contiennent pas de gluten qui confère au blé ses propriétés gonflantes en panification. Une autre solution a porté sur l'initiative des recherches à travers l'utilisation des améliorants comme substituts du gluten. A cet égard, les gommes commerciales ont été testées. Les propriétés épaississantes, gélifiantes et d'absorption d'eau des gommes végétales et des mucilages ont été étudiées pendant longtemps en panification. Wilham et *al.*, (1959) cité par Ndjouenkeu (1995) ont montré que l'ajout du dextrane natif jusqu'à 2% a amélioré la capacité d'absorption d'eau des farines. Par ailleurs, Jones et Erlander (1967) ont aussi montré que certains dextrans ont produit une faible amélioration du temps de stabilité et la stabilité de la pâte, pendant que d'autres ont permis une grande amélioration et peu d'entre eux une baisse de stabilité. Ces auteurs ont montré aussi que les dextrans qui font augmenter la capacité d'absorption d'eau des farines étaient en général des polymères de haute masse moléculaire et de haute viscosité, ayant relativement peu de ramifications.

Cawley (1964), en étudiant l'effet des pentosanes et d'autres gommes ajoutés sur les pains d'amidon de gluten, a proposé une classification des diverses gommes selon leur efficacité sur le volume du pain. Huebner et Wall (1979) ont suggéré que l'influence des gommes comme le carraghénane et les alginates sur la pâte est due à l'interaction entre les gommes et le gluten. Cette interaction tient compte de la probabilité des effets électrostatiques des polysaccharides, la configuration de la molécule, la présence des groupements chargés et des ponts hydrogènes.

L'utilisation des gommes en panification a principalement été étudiée avec l'objectif de définir le type d'interaction entre les gommes hydrocolloïdes et le gluten, et de trouver une voie pour améliorer le volume du pain de blé tendre (Wilham et *al.*, 1959; Cawley, 1964; Jones et Erlander, 1967; Huebner et Wall, 1979). Plusieurs études ont été conduites pour

montrer le potentiel d'utilisation des hydrocolloïdes en panification : pour le pain de blé (Collard *et al.*, 1999 ; Guarda *et al.*, 2004 ; Rosell *et al.*, 2001b ; Sighu et Bawa, 2002), le pain de seigle (Mettler et Seibel, 1995), le pain fortifié de protéines d'amidon (Christianson *et al.*, 1974) et la pâte de pain surgelée (Ribotta *et al.*, 2004). Les hydrocolloïdes ont été utilisés non seulement comme des agents contre l'altération du pain mais aussi pour jouer le rôle de substitut de gluten dans la formulation du pain sans gluten grâce à leur structure polymérique (Toufeili *et al.*, 1994; Davidou *et al.*, 1996).

Au regard des propriétés qu'ont les gommes de *Bridelia thermifolia* (Kelly) et de *Triumfetta cordifolia* (Nkui) à gonfler en raison de leur grande capacité d'absorption d'eau, ces dernières pourraient permettre d'améliorer le gonflement des pâtes de maïs et de sorgho remplaçant le rôle que joue le gluten. Cet enjeu renvoie à la nécessité de maîtriser la structure et les propriétés de ces gommes.

Conclusion de la bibliographie

L'analyse qui vient d'être faite montre que les gommes hydrocolloïdes possèdent un large éventail d'applications fonctionnelles reposant sur la maîtrise de leur structure et de leurs propriétés rhéologiques. Bien que les gommes mineures, confinées aux applications ménagères ne semblent pas présenter le même potentiel que leurs homologues industrielles, leur implication dans les systèmes de transformations et de consommation artisanale et ménagère justifie qu'une attention leur soit portée, dans la mesure où leur connaissance et leur valorisation sont de nature à permettre une maîtrise physico-chimique de la qualité des recettes alimentaires, un développement d'applications dans les systèmes techniques alimentaires artisanaux, voire une création de sources de revenus pour les populations productrices.

A cet égard, l'évaluation du potentiel de valorisation des gommes de *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia* impliquera :

- la mise en évidence de la présence de gommes dans les écorces de ces plantes
- l'extraction et la caractérisation chimique (composition) et physique (rhéologie) des gommes. Cette activité prendra en compte l'influence des conditions de milieu et de traitement des plantes sur les propriétés des gommes.
- des essais d'application des gommes dans l'amélioration de la capacité de panification des céréales locales (maïs, sorgho).

CHAPITRE II : CARACTERISATION CHIMIQUE DES ECORCES DE *TRIUMFETTA CORDIFOLIA* ET DE *BRIDELIA THERMIFOLIA* ET INFLUENCE DU SECHAGE DE CES ECORCES SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE LEURS EXTRAITS DE GOMMES.

II-1-) INTRODUCTION

Triumfetta cordifolia et *Bridelia thermifolia* font partie des légumes d'utilisation courante dans les systèmes alimentaires tropicaux. Les extraits de leurs écorces sont utilisés dans la préparation de sauces épaisses destinées à accompagner la consommation de boules de céréales (maïs, sorgho), dans l'amélioration du gonflement des pâtes pâtisseries (beignets de mil, de maïs et/ou de niébé), comme agents de floculations et de décantation dans les préparations des bières traditionnelles (Saidou et *al.*, 2008), ou encore comme flocculant naturel dans le traitement des effluents domestiques ou dans la clarification des eaux des puits et forages.

Les propriétés fonctionnelles de ces extraits peuvent être attribuées à la présence d'hydrocolloïdes de nature polysaccharidique, à l'instar de ceux identifiés dans d'autres légumes et condiments tropicaux tels que *Hibiscus esculentus* (gombo), *Irvingia gabonensis* (noyau de mangue sauvage), *Belchmieda.sp* (khan) et *Corchorus olithorus* (Corète potagère) (Ndjouenkeu *et al.*, 1995, 1996, 1997; Yamazaki *et al.*, 2008, 2009) utilisées aux mêmes fins alimentaires. Le faible intérêt industriel de ces légumes, justifie probablement que très peu de données scientifiques soient disponibles sur leur composition et les propriétés de leurs gommes.

Par ailleurs, ces écorces sont généralement préférées sous la forme fraîche. La forme séchée régulièrement présente sur les marchés semble plus être le résultat, de leur séjour prolongé à l'air libre sur les étals commerciaux, que d'une réelle volonté de séchage. Cependant, sous la forme séchée, ces écorces se conservent et s'utilisent plus longtemps, et

sont même, de ce fait, facilement distribuées sur des marchés lointains. On peut toutefois se demander si le séchage a une influence sur les propriétés fonctionnelles des écorces, et par là, de leurs gommes. Cette question renvoie à la nécessité d'analyser le rapport entre le séchage des écorces de *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia* et les propriétés de leurs gommes.

Le présent travail vise d'une part à connaître la composition des extraits aqueux des écorces de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia* afin d'identifier les déterminants de leur fonctionnalité et d'autre part à caractériser le comportement des écorces de ces plantes au cours du séchage, à extraire et évaluer le comportement rhéologique de leurs gommes au cours de ce traitement. La démarche de travail s'est appuyée sur une première hypothèse selon laquelle la richesse des écorces et de leurs extraits en polysaccharides sont responsables des propriétés épaississantes développées par les extraits et sur une deuxième qui stipule que la température de séchage des écorces influence significativement les propriétés rhéologiques de leurs gommes. De plus, étant donné que la température de séchage est susceptible de provoquer une hydrolyse ou un changement de conformation des polysaccharides et conduire à un changement de viscosité, la loi d'Arrhenius a été appliquée au cours du phénomène de séchage et la teneur en sucres libres des gommes extraites a été prise en considération dans l'analyse de ces extraits.

II-2-MATERIEL ET METHODES

II-2-1-) Collecte et préparation des échantillons

Les tiges des plantes ont été prélevées au Cameroun dans les champs paysans à Bini-Dang (Ngaoundéré) pour *Triumpheta cordifolia* et à Pitoa (Garoua) pour *Bridelia thermifolia*. Acheminées au laboratoire, elles ont été nettoyées à l'eau distillée et essuyées à l'aide d'un tissu en coton propre. A l'aide d'un couteau en acier inoxydable, elles ont ensuite été dé-écorcées et les écorces obtenues ont été découpées en tranches rectangulaires de 1cm de long avec 0,5cm de largeur. Les tranches d'écorces obtenues ont été divisées en deux lots. Le premier lot a été séché à 45°C pendant 24 heures, dans une étuve ventilée et thermorégulée de marque Incucell, Germany, à vitesse d'air constant (2 m/s). Les écorces séchées ont été broyées successivement dans un mortier en porcelaine, et ensuite dans un broyeur à marteau de marque Culati. Les poudres obtenues ont été tamisées à l'aide d'un tamis de 160µm de diamètre de mailles et ensuite caractérisées sur le plan chimique. Sur le deuxième lot, des essais de cinétique de séchage ont été effectués à différentes températures pour évaluer l'influence de ce procédé sur les propriétés rhéologiques de leurs gommés.

II-2-2-) Caractérisation chimique des écorces

Les écorces des deux plantes ont été caractérisées chimiquement par les dosages des protéines totales, des lipides totaux, des fibres bruts, des minéraux et des polysaccharides à travers ceux de sucres totaux et sucres libres. Ensuite, sur les extraits aqueux (bruts et purifiés) de leurs écorces, les protéines, les polysaccharides et les cendres ont été également dosés. Nous signalons que pour ces analyses, les produits chimiques ont été achetés chez un fournisseur de V.W.R.

II-2-2-1-) Détermination de la teneur en protéines brutes

Les protéines ont été dosées par la méthode de Dévani *et al.*, (1989) après minéralisation acide à chaud de la poudre d'écorce.

La minéralisation est conduite dans un tube de minéralisation en verre contenant 0,1g de poudres d'écorce, une pincée de catalyseur de minéralisation (mélange de 200g de NaSO₄ (99,5% + 3,2g de sélénium (99,5%) + 3,2g de CuSO₄ (98%)) et 10ml de H₂SO₄ (98%, $\rho = 1,83$). Le tube est ensuite chauffé sous vide (90°C) à l'aide d'une rampe de minéralisation (AFNOR, 1982) jusqu'à clarification du mélange. Le minéralisât obtenu contenant l'azote minéral est dilué à l'eau distillée puis filtré et le filtrat recueilli dans une fiole jaugée de 25ml. Le volume est alors complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et 0,1ml de cette solution est pipetée dans un tube à essai. Un volume de 1,2ml d'acétate de sodium de 98% de pureté (8,2g/100ml) et 1,6ml de solution réactive (mélange de 7,8 ml d'acétylacétone (98%) à 15 ml de formaldéhyde 37 % et le volume complété à 100 ml avec de l'eau distillée) ont été successivement ajoutés et le mélange incubé au bain-marie bouillant (environ 97,5°C) pendant 15min. Cette incubation permet la réaction de Hantzsch, au cours de laquelle, NH₃ du minéralisât dilué réagit avec l'acétylacétone et le formaldéhyde pour donner un complexe jaune, le 3,5 diacétyl 1,4 dihydrolutidine (figure 14). Ce composé présente un maximum d'absorption à 412 nm. De ce fait, le tube, une fois refroidi sous un courant d'eau, l'absorbance du mélange est lue contre le blanc à 412nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque JENWAY, type 6504.

Une série de solutions d'étalonnage réalisée entre 1 et 6µg d'azote/ml à partir de (NH₄)₂SO₄ (PM = 132,14 et 99% de pureté) préparée dans l'eau distillée a été également lue contre le blanc à la même longueur d'onde. La droite d'étalonnage inhérente à ces mesures a permis de déduire la concentration en azote du minéralisât qui est alors exprimée par rapport

à la matière sèche tandis que celle en protéines brutes a été calculée avec le facteur de conversion de l'azote en protéines qui est de 6,25 (FAO / WHO, 1978).

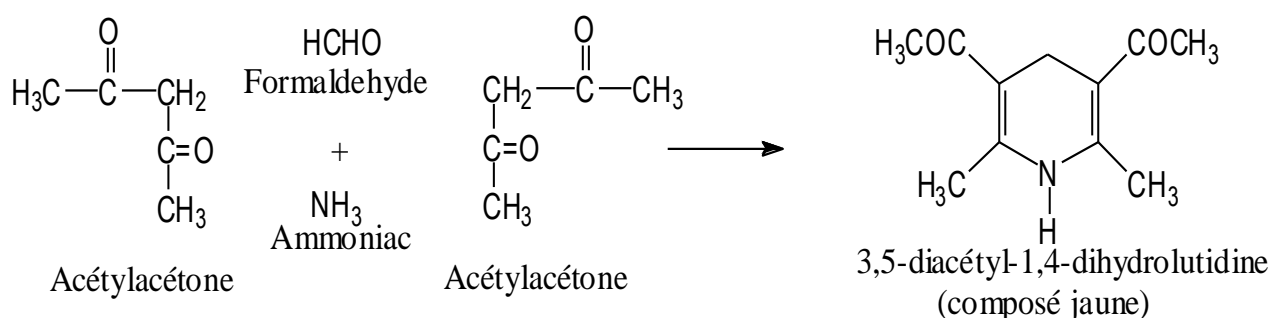


Figure 14: Réaction de l'ammoniac avec l'acétylacétone et le formaldéhyde en milieu aqueux (réaction de Hantzsch).

II-2-2-2-) Teneur en sucres solubles, en sucres totaux et en gommés

Les sucres solubles et les sucres totaux ont été extraits de la poudre d'écorces puis dosés selon la méthode colorimétrique au DNS (l'acide 3,5-dinitrosalicylique) de Fischer et Stein (1961) selon le principe fondé sur le fait qu'en milieu alcalin et à chaud, le DNS réagit avec les sucres libres et passe de sa forme oxydée jaune à sa forme orangée présentant un maximum d'absorption à 540nm. La coloration développée est proportionnelle à la concentration en sucres du milieu.

a) *Extraction des sucres*

Les sucres libres sont extraits en mélangeant 0,5g de poudre et 5ml d'éthanol dans un bécher de 10ml. Le mélange agité pendant une heure puis centrifugé à 5000 rpm pendant 15min et le surnageant est recueilli dans une fiole jaugée de 50ml. L'opération est répétée 3 fois sur le résidu avec le même volume de solvant. Les différents extraits sont mélangés dans une fiole dans laquelle on rajoute 1 ml de sulfate de zinc (2 g/100 ml) de pureté égale à 99% et 1 ml de ferrocyanure de potassium (10,6 g/100 ml) à 99% pour la défécation des protéines. Le mélange est ensuite filtré à l'aide d'un papier filtre WATMAN numéro 2. Le volume du filtrat est complété à 50 ml avec de l'eau distillée.

Les sucres totaux sont extraits par hydrolyse acide de la poudre d'écorce. A cet effet, dans un Erlenmeyer muni d'un bouchon avec tube de dégagement et contenant 5 ml d'acide sulfurique (2,5M), est introduit 0,2 g de poudre d'écorces. Le mélange est porté au bain-marie à 97,7°C pendant deux heures, puis refroidi à température ambiante. 10 ml d'éthanol à 70 %, 1 ml de sulfate de zinc (2 g/100 ml) et 1 ml de ferrocyanure de potassium (10,6 g/100 ml) y sont ajoutés pour la défécation des protéines. Le mélange est ensuite filtré dans une fiole de 50 ml et le volume du filtrat est complété à 50 ml avec de l'eau distillée.

b) Dosage des sucres

Dans un tube à essai sont ajoutés : 0,5ml d'extrait, 1,8ml d'eau distillée et 0,4ml de solution de DNS. En même temps, une série de solutions d'étalonnage de concentrations comprises entre 0,25mg/ml et 1,5mg/ml est préparée dans des tubes à essai, à partir d'une solution-mère de glucose à 2mg/ml. L'ensemble des tubes est incubé dans un bain-marie bouillant (100°C) pendant 5min, puis refroidi sous un courant d'eau, et leur densité optique lue contre un blanc à 540nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible de marque JENWAY. La concentration en sucres des différents extraits est exprimée en équivalent glucose en mg/ml et la teneur en sucres exprimée par rapport à la matière sèche de la poudre.

La teneur en polysaccharides, représentative des gommes, est obtenue par différence entre la teneur en sucres totaux et celles en sucres libres.

II-2-2-3-) Teneur en lipides

Les lipides bruts ont été extraits à chaud (80°C) au Soxhlet selon la méthode UICPA (1979), sur 10g de poudre selon le protocole décrit au paragraphe II-2-1-). Le solvant d'extraction est de l'hexane (95%). La teneur en lipides (TL) est exprimée par rapport à 100g de matières sèches de la poudre selon l'équation 17 :

$$TL = \frac{(M_1 - M_2)}{M} \times 100\% \quad 17$$

M_1 et M_2 sont respectivement les masses de la prise d'essai et la masse d'écorces délipidées et M la matière sèche des écorces non délipidées.

II-2-2-4-) Teneur en cendres totales et en quelques minéraux

II-2-2-4-1-) Teneur en cendres totales

Les cendres sont obtenues après incinération de la matière organique et déterminées selon la méthode normée (AOAC, 1990). 10g de poudre d'écorce introduites dans des creusets en porcelaine ont été séchées à 105°C jusqu'à poids constant, puis incinérés dans un four à moufle à une température de 550°C et en atmosphère oxydante jusqu'à l'obtention des cendres blanches. La teneur en cendres a été calculée par la formule (Eq. 18):

$$TC = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100\% \quad (18)$$

où M_1 est la masse du creuset en porcelaine vide, M_2 la masse du creuset plus la prise d'essai séchée à 105°C et M_3 la masse du creuset contenant le résidu incinéré.

II-2-2-4-2-) Teneur en minéraux

Les teneurs en Fer, potassium, calcium, magnésium, sodium, cuivre et zinc ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique (AFNOR, 1992) selon le principe suivant : Lorsque les atomes d'un élément sont excités par une flamme, ils émettent des radiations de longueur d'onde déterminée dont l'intensité peut être mesurée par spectrométrie. La concentration initiale du cation à doser est déduite de la valeur absolue de l'intensité de l'émission spectrale mesurée.

Concernant le dosage du phosphore, il a été réalisé par la méthode colorimétrique au spectrophotomètre UV visible décrite par Rodier (1978) selon le principe suivant : En milieu acide et en présence du molybdate d'ammonium $((NH_4)_6MoO_{24}, 4H_2O$, de pureté 97%), les phosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage colorimétrique. Certaines formes

peuvent être hydrolysées au cours de l'établissement de la coloration et donner des phosphates. Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur qui est le tartrate double d'antimoine et de potassium ($C_4H_4O_7KSb$, 1/2 H_2O , 98%). Le produit coloré formé présente un maximum d'absorption à 690 nm.

0,1g de cendres obtenue comme décrite dans le paragraphe précédent (II-2-2-4-1) est solubilisée dans 5ml d'acide nitrique concentré contenu dans un bécher de 100ml, 10ml d'eau distillée sont ajoutés et l'ensemble chauffé sur une plaque jusqu'à obtention d'une solution limpide. 20ml d'eau distillée sont ajoutées à l'extrait, le mélange filtré sur papier filtre dans une fiole de 50ml et le volume ajusté jusqu'au trait de jauge. Cette solution refroidie est filtrée à nouveau sur une membrane de cellulose (diamètre des pores 0,45 μm) et l'absorbance est mesurée contre le blanc (l'eau distillée) à 422,7; 248,3; 766,5; 285,2 et 589 nm de longueur d'ondes respectivement pour le Ca, Fe, K, Mg et Na à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (AAS/50B, VARIAN) alimentée par une flamme de protoxyde d'azote-air pour le calcium et d'air-acétylène pour les autres minéraux. Les étalonnages ont été établis à partir des solutions standards des concentrations comprises entre 0,2 à 1 $\mu g/ml$ pour le sodium et le potassium; 2 à 10 $\mu g/ml$ pour le Calcium et Magnésium et entre 5 à 25 $\mu g/ml$ pour le Fer.

Quant au dosage du phosphore, 20ml de la solution de cendres sont introduites dans un Erlenmeyer de 50ml, 4ml de solution réactive et 25ml d'eau distillée sont ajoutés; l'absorbance du mélange incubé pendant 20min à température ambiante est lue contre le blanc à 690nm au spectrophotomètre UV visible utilisé précédemment. L'étalonnage des PO_4^{3-} à 10mg/l est préparé à partir du dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4 , 99%).

I-2-2-5-) Teneur en fibres brutes

La teneur en fibres brutes a été déterminée selon la méthode de Wolff (1968). 1,5g de d'écorces en poudres sont introduites dans un erlenmeyer de 250ml, 100ml d'acide sulfurique 98% (0,26N) ajoutés et l'ensemble chauffé au bain-marie 97,5°C) pendant 30min. La

suspension est filtrée, le résidu lavé trois fois à l'eau distillée est récupéré dans 100ml de KOH (99%) 0,23N et chauffé comme précédemment. Le mélange filtré, le résidu lavé trois fois à l'eau distillée, puis deux fois à l'acétone, est récupéré dans un creuset en porcelaine et séché pendant 8heures à 100°C dans une étuve ventilée de marque MEMMERT. Après refroidissement au dessiccateur, les résidus séchés sont incinérés dans un four à moufle à 550°C pendant 3 heures. La teneur en fibres (Tf) brutes est donnée par la relation (Eq. 19):

$$Tf = \left(\frac{M_2 - M_3}{M_1} \right) \left(\frac{100}{100 - X_e} \right) \times 100\% \quad (19)$$

avec pour M_1 , la masse en grammes de la prise d'essai; M_2 , la masse en grammes de l'échantillon sec, M_3 , la masse en grammes des cendres et X_e , la teneur en eau de l'échantillon.

II-2-3-) Extraction, purification et caractérisation chimiques des gomm

Les gomm

moléculaires et les minéraux libres. Sur les extraits (bruts et purifiés), les polysaccharides, les protéines et les cendres ont été dosés en utilisant les méthodes décrites précédemment.

II-2-4-) Séchage des écorces

Le séchage des écorces a été effectué dans une étuve ventilée (INCUCCELL, Germany). Les tranches ont été séchées en monocouches à 40, 50, 60, 70, et 80°C sur des tamis préalablement tarés et placés sur une claie à mi-hauteur de l'étuve (1m/s). La température à l'intérieur de l'étuve a été maintenue à la valeur de consigne à l'aide du thermostat intégré. Les conditions opératoires ont été ainsi choisies pour se rapprocher de celles d'un séchage solaire traditionnel communément utilisé par les paysans. A l'aide d'une balance de marque PRECISA (de précision 0,001g), des pesées successives des tamis contenant les écorces ont été effectuées à des intervalles de temps croissants, avec une faible incrémentation au début de l'opération, puis un étalement progressif. L'évolution de la masse des tamis contenant les échantillons en fonction du temps a été notée jusqu'à stabilisation de cette masse qui a marqué la fin de l'opération de séchage. L'opération s'est étalée sur huit heures environ. Les résultats enregistrés de la moyenne de trois répétitions ont permis de suivre l'évolution de la teneur en eau instantanée rapportée à la teneur en eau initiale. A la fin de l'opération de séchage pour chaque température, une partie des écorces a été immédiatement récupérée et sa matière sèche déterminée par dessiccation infrarouge (dessiccateur IR de marque Precisa, Germany) à une température de 105°C et le reste a été utilisé pour l'extraction des gommes et la détermination de leurs comportements rhéologiques.

Approche théorique du transfert d'eau au cours du séchage des écorces

En considérant que l'évaporation de l'eau hors des tranches d'écorce se fait selon la loi de diffusion de Fick, que la surface d'évaporation de l'eau est infiniment plus grande par rapport à l'épaisseur des tranches d'écorce et que l'humidité est uniformément répartie dans les tranches, l'équation de Perry *et al.*, (1984), une des formes simplifiées de la solution

analytique de l'équation de Crank (1975), a été utilisée pour décrire le transfert de l'eau au cours du séchage des écorces. Cette équation (Eq. 20) traduit l'évolution de la quantité d'eau mobilisable (eau libre) des tranches d'écorces au cours du séchage.

$$H_r = \frac{H_t - H_e}{H_0 - H_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 D \cdot t}{4L_0^2} \right] \quad (20)$$

Où : H_r (gH₂O.gMS⁻¹) est la quantité d'eau mobilisable (eau libre) des tranches

H_t (gH₂O.gMS⁻¹) est la teneur en eau des écorces à l'instant « t » du séchage

H_0 (gH₂O.gMS⁻¹) est la teneur en eau initiale des écorces

H_e (gH₂O.gMS⁻¹) est l'humidité d'équilibre

L_0 (m) est la demi-épaisseur des tranches

D (m² h⁻¹) est le coefficient de diffusion apparent et t (h) est le temps de séchage.

Cette équation s'écrit également sous une forme simplifiée (Eq. 21):

$$H_r = \frac{H_t - H_e}{H_0 - H_e} = A \cdot \exp(-kt) \quad (21)$$

où k (h⁻¹) est la constante de séchage

Si on considère qu'à l'équilibre le taux d'humidité des tranches est égal à l'humidité d'équilibre, et qu'à ce moment là, la vitesse de séchage est nulle, c'est-à-dire :

$$H_t = H_e \Rightarrow \frac{dH_t}{dt} = 0 \quad (22)$$

alors, en représentant dH_t/dt en fonction de H_t pour les valeurs proches de l'équilibre, et en effectuant une régression linéaire sur ces valeurs, H_e est le point où la droite coupe l'axe des abscisses H_t .

L'intégration de la valeur graphique de H_e dans l'équation (21) et la représentation logarithmique de cette dernière (i.e. : $\ln H_r = f(t)$) permet d'en déduire la constante (k) de séchage, caractéristique de l'efficacité du séchage dans les conditions de l'expérimentation.

II-2-5-) Extraction des gommages des écorces séchées à différentes températures

Les gommages ont été extraites selon la méthode décrite précédemment au paragraphe II-2-3 L'extraction a été menée, sur des tranches d'écorce fraîches en utilisant un rapport tranches/eau de 4g/100ml et sur des tranches séchées dans un volume d'eau un peu plus élevé (4g/150ml) pour permettre d'avoir une concentration en extrait proche de celle des écorces fraîches.

II-2-6-) Analyses rhéologique des extraits de gommages

La caractérisation rhéométrique a porté à la fois sur les extraits d'écorces fraîches et d'écorces séchées à différentes températures. Les gommages le plus souvent au niveau de leur application sont utilisées sous la forme de solution semi-diluée ou concentrée, c'est pourquoi il a été important dans ce travail de conduire les essais rhéométriques sous ces deux formes. La solution concentrée représente l'extrait brut obtenu après extraction tandis que la solution semi-diluée a été l'équivalente de la dilution au 5^{ième} de l'extrait brut.

Les mesures en zone diluée ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire de type Ostwald (figure 11a et b) de diamètre égal à 2,0mm et donc le principe de fonctionnement est le suivant: sous l'effet de la pesanteur, le liquide s'écoule à l'intérieur du tube capillaire et la mesure est obtenue en déterminant le temps d'écoulement d'un volume déterminé du liquide.

15mL exactement d'extraits sont introduits dans l'ouverture gauche du tube capillaire plongé dans un bain marie thermostaté à 25°C. L'extrait est aspiré à l'aide d'une pro pipette placée sur l'ouverture droite jusqu'à un niveau supérieur au point «A». La pro pipette est ensuite enlevée. Sous l'effet de la pesanteur et à la pression atmosphérique, la solution s'écoule le long du tube et le temps pendant lequel le niveau supérieur de la solution passe du point «A» au point «B» est mesuré à l'aide d'un chronomètre manuel.

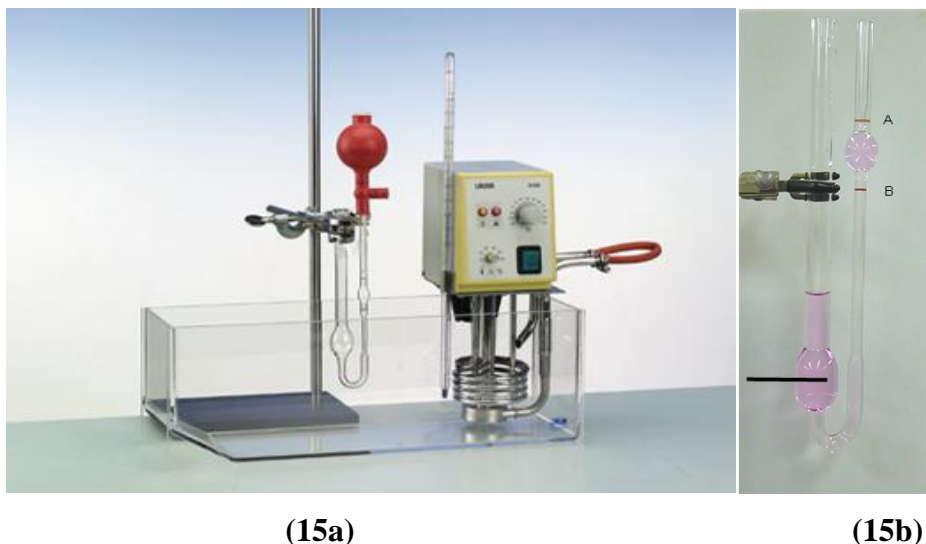


Figure 15: Dispositif de mesure de viscosité absolue **(15a)** et viscosimètre de type Ostwald **(15b)**.

En utilisant la loi de poiseuille, la viscosité appelée viscosité cinématique obtenue notée V est proportionnelle au temps d'écoulement et donnée par la formule suivante (Eq. 23) (Gouaraze et Grossiord, 2000):

$$V = K.t \quad (23)$$

Où V exprimé en centistokes (Cst), K représente le coefficient de proportionnalité du viscosimètre, obtenu par étalonnage à l'eau pure dont on détermine le temps d'écoulement dans le même tube. Connaissant donc sa viscosité cinématique (1,002cst) à 25°C et son temps d'écoulement, ce coefficient peut-être déterminé à partir de l'équation (23).

Après détermination de la masse volumique (ρ) de l'extrait par pycnométrie, la viscosité absolue notée η a été déterminée selon la méthode de Vandana et al (2003) par la relation suivante (Eq. 24) :

$$\eta = V.\rho \quad (24)$$

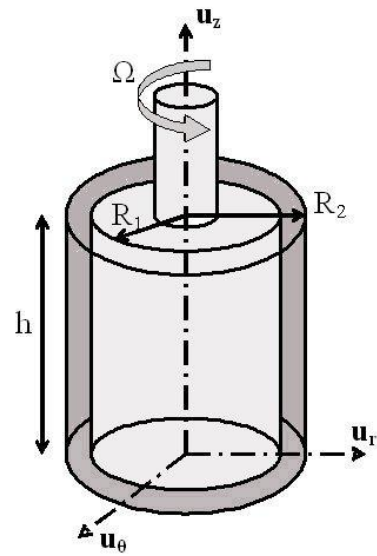
η exprimé en centipoises et ρ en g/cm^3 .

Quant aux mesures en zone sémi-diluée (éventuellement concentrée), elles ont été faites pour quelques températures de séchage pour confirmer les résultats obtenus en zone diluée.

Dans ce cas, le rhéomètre à contrainte imposée de type ARG2 distribué par TA (figure 16a) a été utilisé et l'ensemble des mesures a été réalisé dans une géométrie du module de rotation de type Couette en plexiglas, avec un entrefer $e = 1\text{mm}$ où $e = R_2 - R_1$ (figure 16b). Il est à noter que pour éviter le glissement pendant les mesures des solutions, un scratch a été monté sur toute la surface du cylindre extérieur du couette.



(16a)



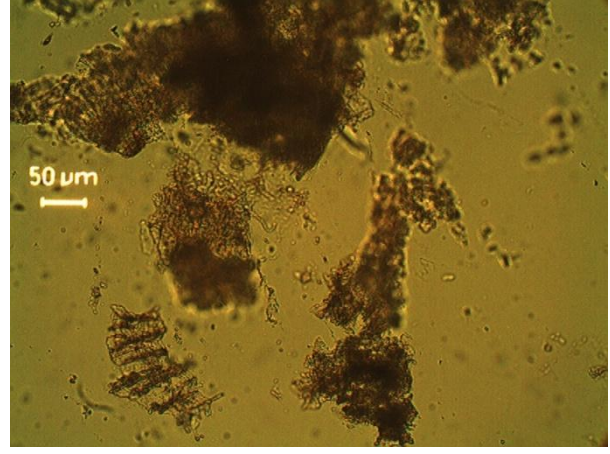
(16b)

Figure 16 : (a) Rhéomètre à contrainte imposée (ARG2), (b) Géométrie de Couette d'entrefer $e = R_2 - R_1$

La justification du choix de cette géométrie de Couette et de son entrefer a été donné au préalable par les résultats obtenus sur les observations microscopiques des extraits de *B.thermifolia* et *T. cordifolia* obtenus (figures 17a et b).



(17a)



(17b)

Figure 17 : Vues microscopiques des extraits de *B.thermifolia* (a) et de *T. cordifolia* (b)

En effet, les solutions présentent des particules assez grosses de 400 à 700μm de taille, il est alors nécessaire d'utiliser un entrefer important afin de satisfaire le principe de continuité de la mécanique des milieux continus pour la rhéométrie.

Ici, le couple ou (torque en anglais) est appliqué à environ 30ml de solution de gomme par l'utilisation d'une cellule de cisaillement dans laquelle l'échantillon est chargé. Ce couple induit par une sollicitation électro-mécanique est alors contrôlé au moyen d'un capteur fixé à la partie mobile du rhéomètre. Ensuite, la contrainte de cisaillement correspondante et la vitesse de déformation (ou gradient de vitesse) générée ont été déterminées comme une fonction caractéristique du Couette utilisé. La relation entre la contrainte de cisaillement apparente et le couple (torque) et celle entre la vitesse de cisaillement apparente et la vitesse angulaire sont respectivement obtenus par les formules suivantes (Eq. 25 et 26) :

$$\sigma(Pa) = \frac{\Gamma}{2\pi h R_1 R_2} \quad (25)$$

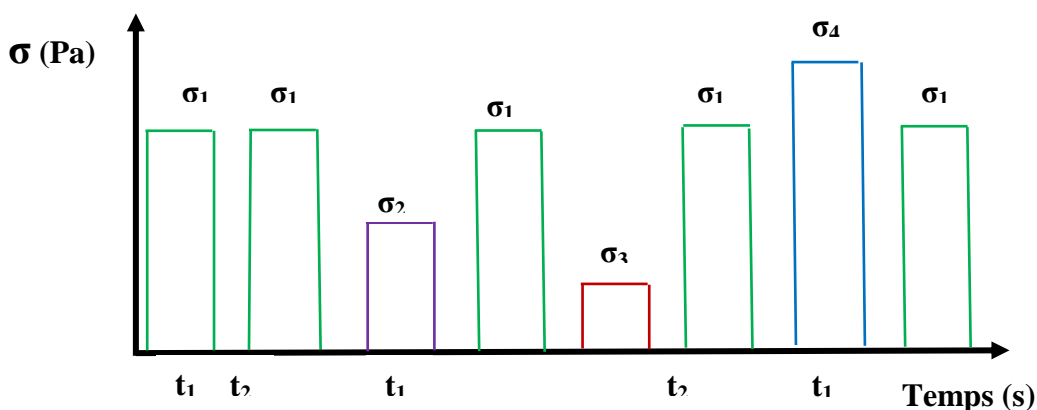
$$\dot{\gamma}(s^{-1}) = \frac{2\Omega R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (26)$$

avec σ la contrainte de cisaillement apparente, Γ le couple ou le torque, R_1 et R_2 respectivement les rayons du cylindre intérieur et extérieur, $\pi=3,14$;

" Ω " la vitesse angulaire et $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation.

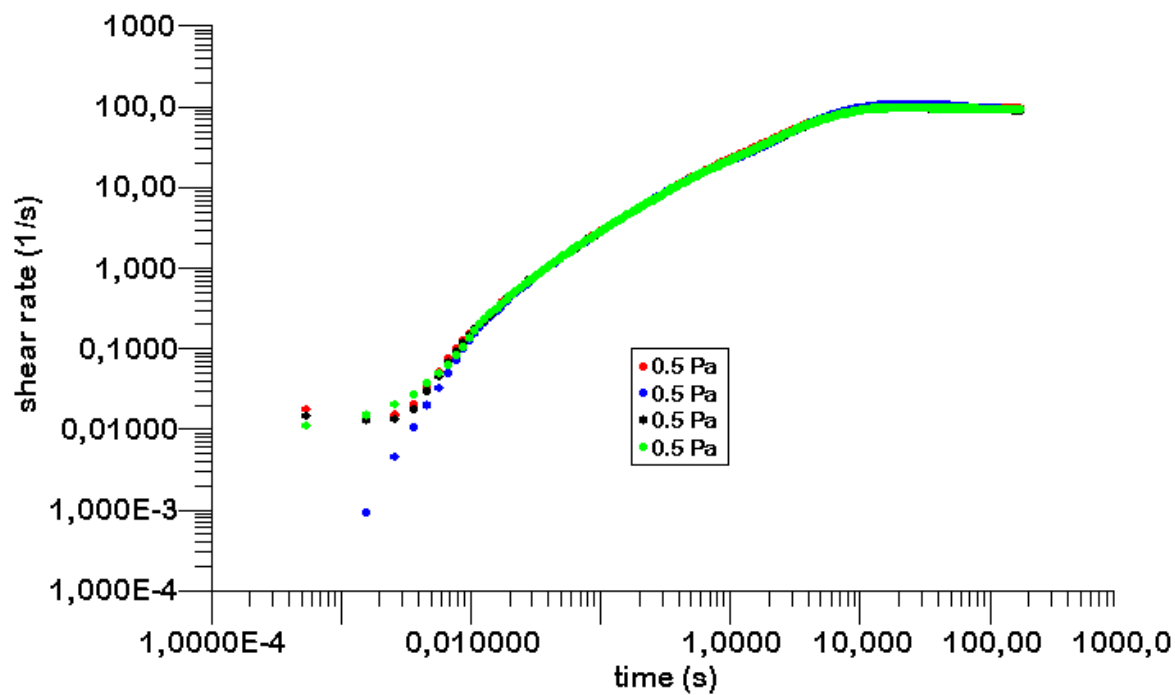
L'étalonnage du rhéomètre a été fait en utilisant une huile silicone Newtonienne étalon de viscosité de 3mPa.s. La procédure de calibration est identique à celle décrite dans l'article de Baravian et *al.* (2002), elle permet de déterminer les grandeurs géométriques des formules (25) et (26). Quant aux mesures portées sur les extraits de gommés, ces derniers ont été soumis à une expérience de fluage et recouvrance. En effet, elle consiste à appliquer aux extraits des gommés une contrainte apparente d'amplitude constante pendant un temps défini et à analyser les variations du gradient de vitesse apparent ou de la déformation qui en résulte. Ensuite, la contrainte appliquée est stoppée pendant un temps défini durant lequel la relaxation du matériau est mesurée par la déformation avant de passer à un nouveau couple, et ainsi de suite (figure 18). Pour s'assurer de la validité des résultats obtenus certaines précautions ont été prises en compte. Il s'agit de:

- de la répétabilité dans le comportement des échantillons soumis à une contrainte apparente donnée (figures 19 a et b).
- l'atteinte d'un même état stationnaire de la solution de gomme après une expérience de fluage (figures 20 a et b) ou de recouvrance (figures 21 a et b),

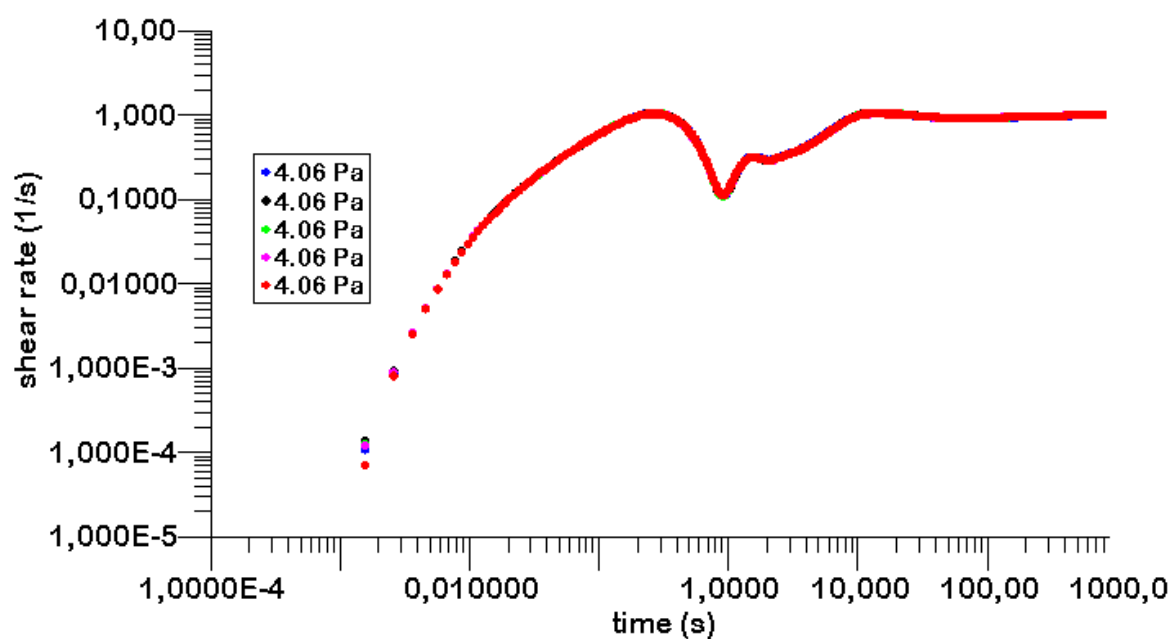


$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$ sont des contraintes d'amplitudes différentes
 t_1 , le temps de fluage et t_2 le temps de recouvrance

Figure 18 : Procédure de mesure en écoulement par expérience de fluage-recouvrance appliquée aux extraits des gommés de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*

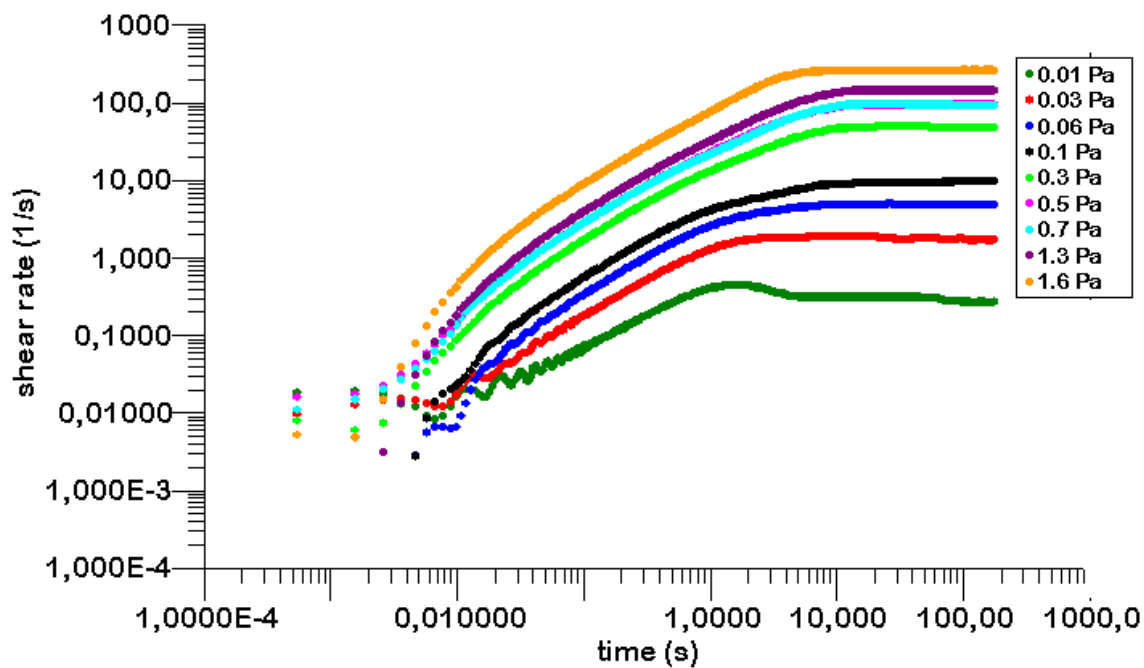


(19a)

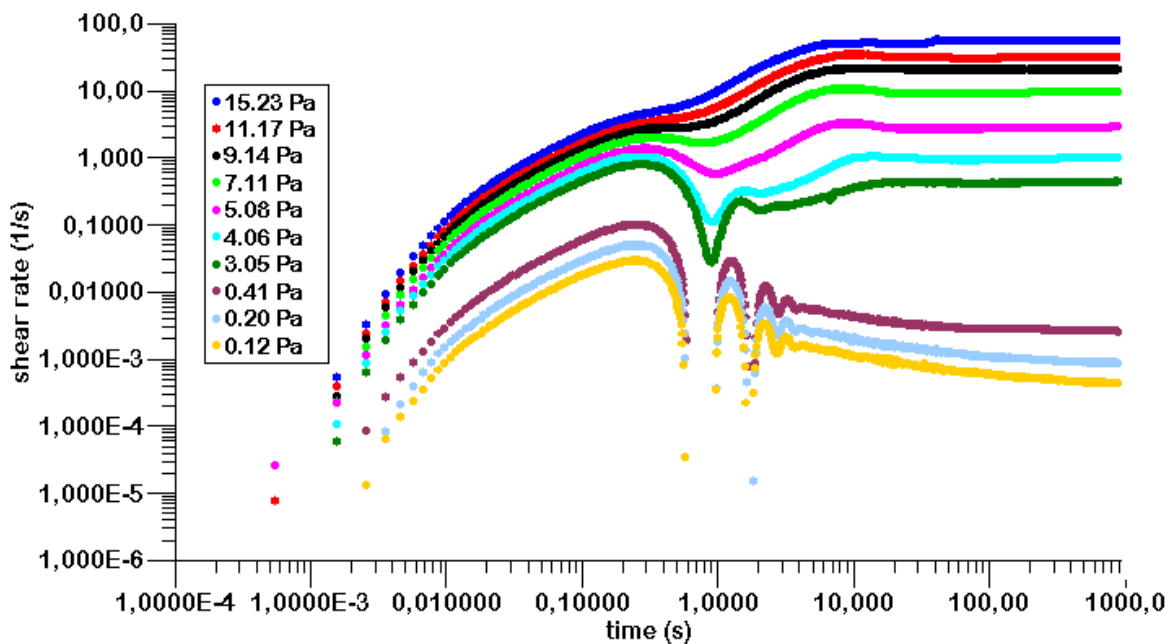


(19b)

Figures 19 : Evolution du gradient de vitesse montrant la répétabilité de la réponse de l'extrait 5 de *T. cordifolia* (19a) et de l'extrait 1 de *B. thermifolia* (19b) suite à une expérience de fluage.

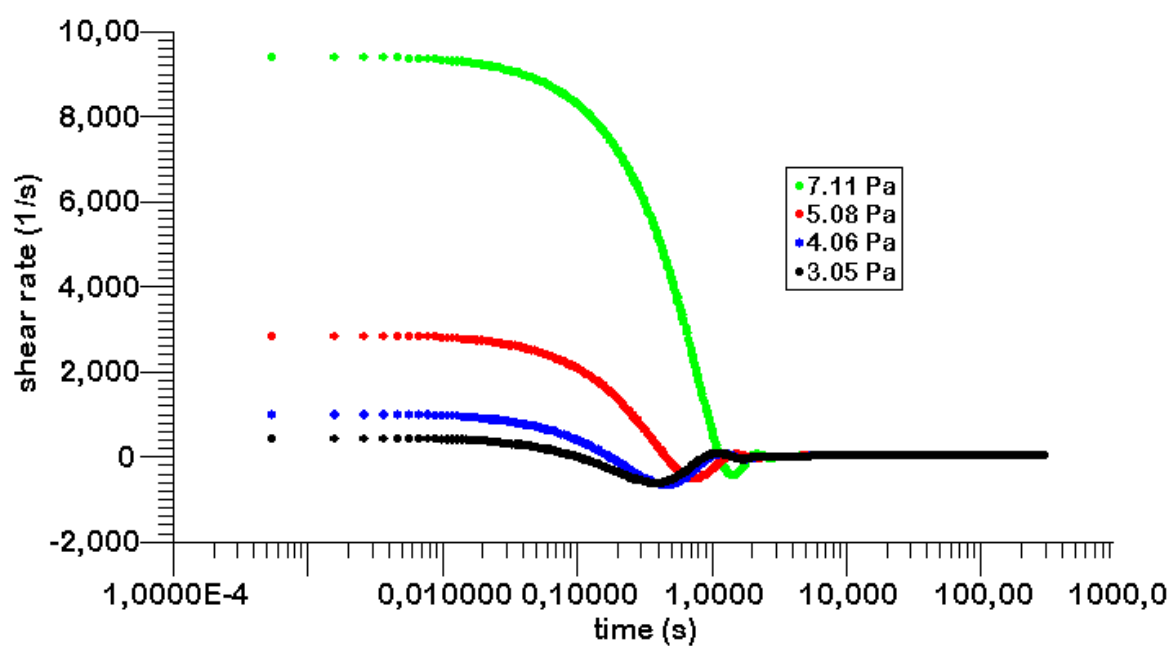


(20a)

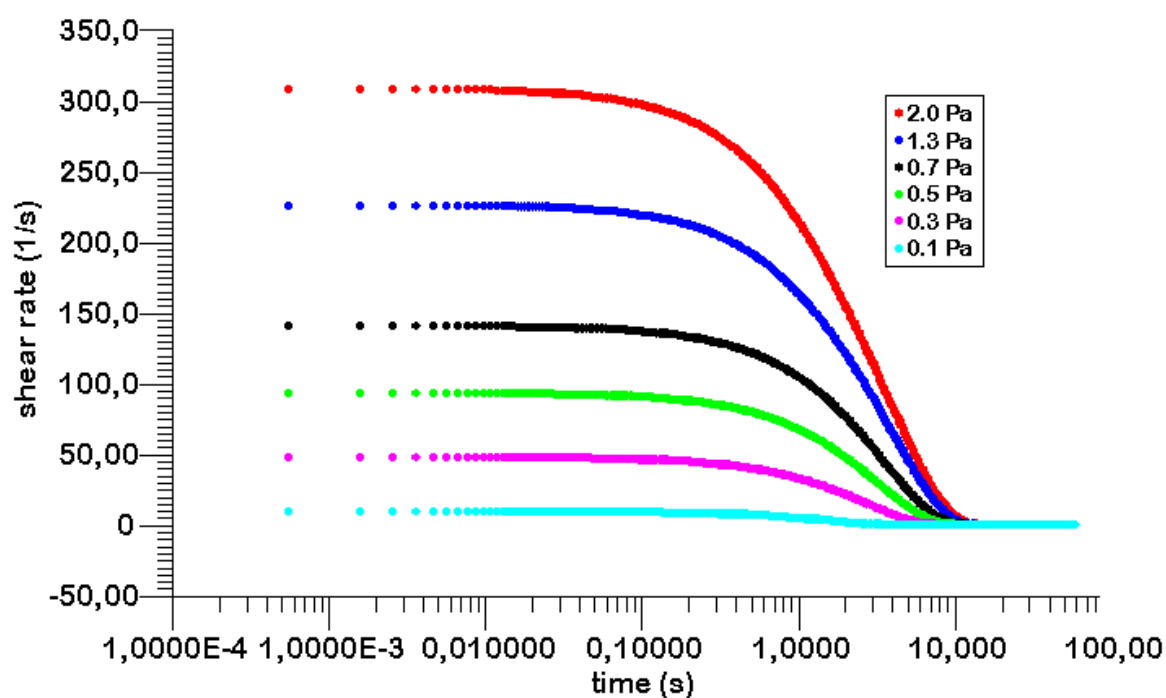


(20b)

Figure 20 : Evolution des gradients de vitesses de l'extrait 5 de *T. cordifolia* (20a) et de l'extrait 1 de *B. thermifolia* (20b) au cours de l'expérience de fluage.



(21a)



(21b)

Figure 21 : Evolution des gradients de vitesses de l'extract 5 de *T. cordifolia* (21b) et de l'extract 1 de *B. thermifolia* (21a) au cours de l'expérience de recouvrance

Lorsque ces précautions sont respectées, c'est à ce moment que l'on peut exploiter les différentes zones stationnaire des courbes représentant l'évolution du gradient de vitesse en

fonction du temps pour déterminer avec exactitude les valeurs de vitesse de cisaillement induites sur les échantillons. Et Connaissant que, le gradient de vitesse est lié à la contrainte de cisaillement par l'équation (Eq3), les valeurs de viscosités apparentes ont été calculées et ces données ont permis de représenter les courbes de viscosités apparentes des solutions de gommes obtenues des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* séchées à différentes températures des écorces.

II-2-7-) Dosages des sucres libres des extraits de gommes

La température peut provoquer une hydrolyse ou un changement de conformation des polysaccharides et par conséquent une baisse de la viscosité de ces molécules en solution, raison pour laquelle, les sucres libres des extraits de gommes des écorces séchées précédemment à différentes températures ont été dosés. La méthode de dosage utilisée est celle de Fischer et Stein (1961) telle que décrite au paragraphe II-2-2-2).

Toutes les mesures ont été effectuées en triples et le résultat présenté est la moyenne de trois répétitions affectées de l'écart-type correspondant.

II-2-8-) Analyses statistiques

Toutes les analyses ont été effectuées en triples et soumises à l'analyse de variance. Celle-ci a permis de comparer les moyennes pour les deux types d'écorces, et de les classer, en cas de différence significative par le test de comparaison multiple de Duncan.

II-3-) RESULTATS ET DISCUSSION

II-3-1-) Composition chimique des écorces

La composition chimique des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* (Tableau 2) se caractérise par une richesse considérable en sucres totaux avec des teneurs variant entre 68 g/100g MS (*B. thermifolia*) et 74 g/100g MS (*T. cordifolia*).

Tableau 2: Composition chimique des écorces

Composition	Ecorces	
	<i>T. cordifolia</i> (Nkui)	<i>B. thermifolia</i> (Kelly)
Matières sèches (g/100g MS)	89,63 ± 2,49 ^a	87,06 ± 0,92 ^a
Sucres totaux (g/100g MS)	74,11 ± 1,09 ^a	68,50 ± 1,05 ^b
Sucres libres (g/100g MS)	19,15 ± 0,04 ^a	16,55 ± 0,51 ^b
Gommes (g/100g MS)	54,96 ± 2,15 ^a	51,94 ± 1,54 ^b
Protéines (g/100g MS)	07,21 ± 0,01 ^b	11,23 ± 1,05 ^a
Lipides (g/100g MS)	2,18 ± 0,132 ^a	2,15 ± 1,01 ^a
Fibres brutes (g/100g MS)	5,30 ± 0,01 ^a	2,73 ± 0,01 ^b
Cendres (g/100g MS)	10,51 ± 0,58 ^b	12,14 ± 0,63 ^a
Calcium (mg/100gMS)	943,02 ± 16,41 ^b	1076,13 ± 23,12 ^a
Magnésium (mg/100gMS)	511,65 ± 9,03 ^a	313,86 ± 11,98 ^b
Potassium (mg/100gMS)	271,09 ± 8,51 ^b	302,04 ± 12,13 ^a
Sodium (mg/100gMS)	404,35 ± 5,50 ^a	321,12 ± 7,10 ^b
Phosphore (mg/100gMS)	61,05 ± 4,42 ^a	21,73 ± 2,31 ^b
Fer (mg/100gMS)	73,491 ± 0,38 ^a	32,910 ± 1,56 ^b

Les valeurs inscrites sur la même ligne et affectées du même exposant ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%

Ces teneurs intègrent les sucres libres et les polysaccharides solubles dans l'eau et laissent apparaître une prédominance de ces derniers avec des teneurs d'environ 55% et 52% respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*. Les protéines sont présentes avec des teneurs 5 à 8 fois inférieures à celles des polysaccharides.

Ces résultats laissent à priori penser que les polysaccharides seraient responsables des propriétés fonctionnelles développées par les écorces de *B. thermifolia* et *T. cordifolia*. Les faibles teneurs en lipides (environ 2% MS) sont compatibles avec les teneurs de 1–3% observées en général dans les légumes (Favier *et al.*, 1996).

Les écorces de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* se caractérisent également par une richesse minérale (10 - 12% MS, respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*) représentée prioritairement par le calcium (0,9 à 1,1% MS), le magnésium (0,5 - 0,1% MS), le sodium (0,3 - 0,4% MS), le potassium ($\approx 0,302\%$ MS), auxquels s'ajoutent, en teneurs relativement plus faibles, le fer (0,03 - 0,07% MS) et le phosphore (0,02 - 0,06% MS).

II-3-2- Composition chimique des extraits de gommages brutes et purifiées

L'analyse chimique des extraits aqueux de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* (Tableau 3) confirment la prédominance des polysaccharides aussi bien dans l'extrait brut que dans l'extrait purifié. La procédure d'extraction et de purification utilisée pour isoler les gommages semble efficace, dans la mesure où la quasi totalité des protéines et une quantité importante de minéraux ont été enlevées suite à l'hydrolyse à la pepsine et à la dialyse. La persistance des minéraux dans l'extrait purifié (10-13,6%MS) laisse supposer qu'ils sont peut-être fixés, probablement sur les polysaccharides, ce qui pourrait supposer une possible interaction entre minéraux et macromolécules de polysaccharides, soit par fixation chimique, soit par imbrication dans le réseau macromoléculaire. On peut dès lors supposer une implication possible de la charge minérale des extraits sur leurs propriétés fonctionnelles et par conséquent sur les gommages en solution.

Tableau 3: Composition des extraits bruts et purifiés de gommés

Sources gommés	Polysaccharides (%MS)		Protéines (%MS)		Cendres (% MS)	
	Extrait brut	Extrait purifié	Extrait brut	Extrait purifié	Extrait brut	Extrait purifié
<i>T. cordifolia</i>	80,3 ± 2,2	87,7 ± 1,4	0,3 ± 0,0	traces	17,1 ± 0,1	10,5 ± 0,0
<i>B. thermifolia</i>	75,7 ± 0,4	84,1 ± 2,7	0,8 ± 0,5	traces	22,8 ± 0,8	13,6 ± 0,4

II-4-) Comportement des écorces au séchage

La figure 22 présente, la variation de la vitesse de séchage en fonction de la teneur en eau des écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* à différentes températures de séchage.

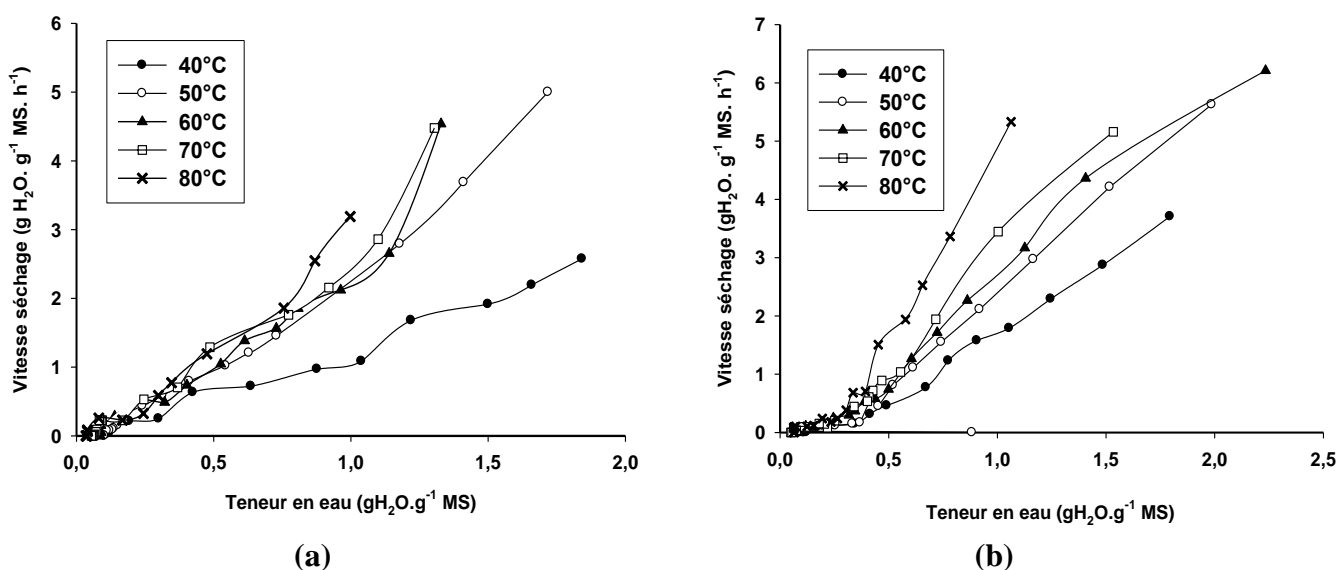


Figure 22 : Variations de la vitesse de séchage des écorces de *T. cordifolia* (a) et de *B. thermifolia* (b)

Les différentes vitesses de séchage ont été calculées à partir de la teneur en eau (g eau/g MS) des écorces à différents intervalles de temps au cours du séchage. On observe dans l'ensemble que la vitesse de séchage est rapide au début du procédé lorsque la teneur en eau dans les écorces est élevée, puis elle décroît progressivement et de manière relativement

linéaire vers l'équilibre. Ce comportement laisse penser que le séchage des écorces se ferait en deux phases. L'élimination de l'eau des écorces est d'autant plus rapide que la température de séchage est élevée, ce qui se traduit par une pente de décroissance de la vitesse d'autant plus abrupte que la température de séchage est élevée.

Vers la fin du séchage, la régression linéaire entre les valeurs de teneur en eau et de vitesse de séchage dans la zone proche de l'équilibre, permet de déduire l'humidité, d'équilibre H_e , qui correspond au point où la courbe coupe l'axe des abscisses (figure 22). C'est-à-dire qu'à ce point, la vitesse de séchage est nulle ($dH_t/dt=0$) et $H_t=H_e$ (tableau 4). H_e est d'autant plus basse que la température de séchage est élevée. L'analyse de variance (ANOVA) montre que la température de séchage est donc le facteur qui influence de manière significative ($P \leq 0,05$) le taux d'humidité à l'équilibre. Ce qui est normal, car, à conditions égales, un produit se déshydrate d'autant plus que la température de séchage est élevée. Par contre, pour une température donnée, les valeurs de H_e sont comparables ($P \geq 0,05$) d'un échantillon à l'autre, ce qui indique que l'état sec de l'écorce est indépendant de la nature de la plante.

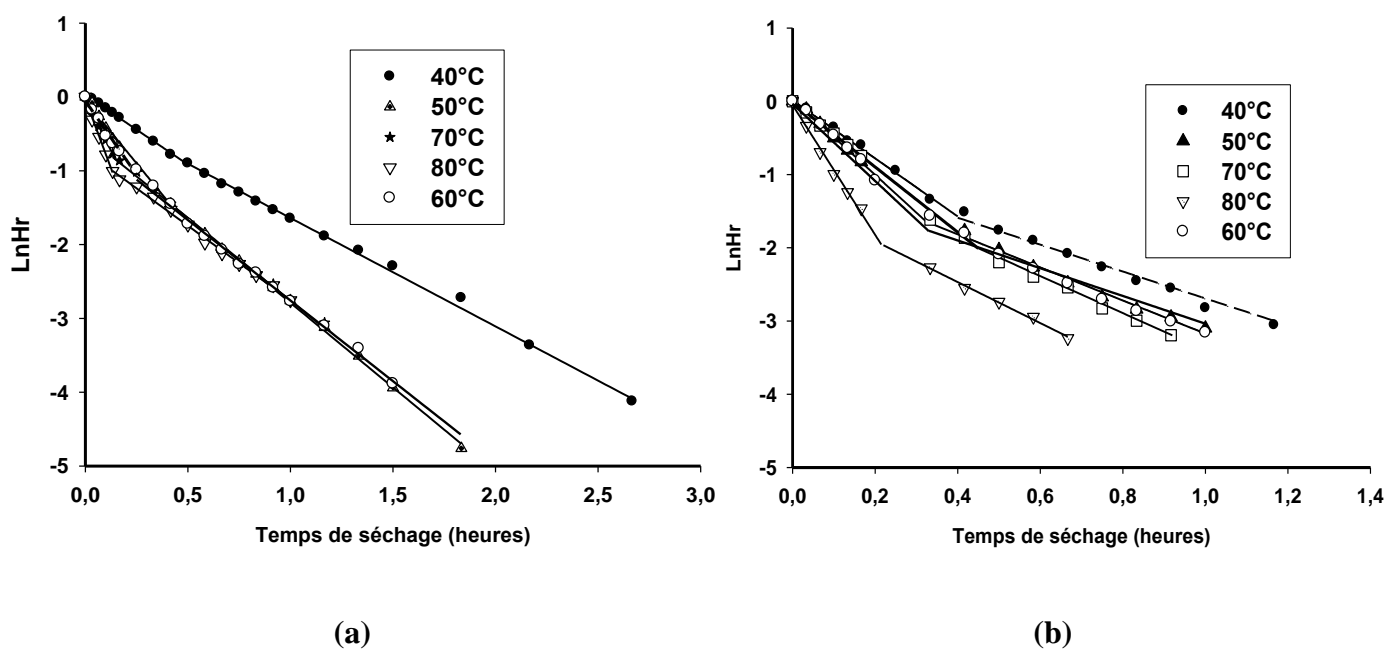
Tableau 4: Humidité d'équilibre (H_e) des écorces séchées de *T. Cordifolia* et *B. thermifolia*

Température de séchage (°C)	H_e (gH ₂ O.g ⁻¹ MS)	
	<i>T. cordifolia</i>	<i>B. thermifolia</i>
40	0,124±0,003 ^{a,1}	0,115±0,002 ^{a,1}
50	0,108±0,013 ^{a,1}	0,083±0,003 ^{b,1}
60	0,093±0,001 ^{a,1}	0,072±0,002 ^{b,1}
70	0,062±0,026 ^{b,2}	0,067±0,010 ^{c,2}
80	0,033±0,001 ^{c,2}	0,057±0,003 ^{c,2}

a, b, c : Les valeurs de H_e inscrites dans la même colonne affectées de la même lettre à droite et en exposant ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%.

1, 2 : Les valeurs de H_e inscrites dans la même ligne affectées de la même lettre à gauche et en exposant ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%.

Pour chaque température de séchage, l'intégration de la valeur graphique de H_e dans l'équation (20) et la représentation logarithmique de cette dernière [$\ln H_r = f(t)$] a permis d'obtenir, dans nos conditions de séchage, des courbes présentant deux périodes (Figure 23) caractérisées par deux constantes de séchage k_1 et k_2 (Tableau 5) fortement influencées par la température de séchage. Les points de rencontre entre les deux phases se situent entre 0,4-0,6 heures et 0,2-0,4 heures respectivement pour les écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*.



Figures 23 : Evolution en échelle log-lin de l'humidité mobilisable (H_r) des écorces *T. cordifolia* (a) et *B. thermifolia* (b) au cours du temps de séchage.

Les constantes de séchage obtenues à partir de la pente de chaque période sont consignées dans le tableau 5. L'analyse de variance confirme une fois de plus l'influence significative ($P \leq 0,05$) de la température sur les constantes de séchage des écorces. Ces dernières augmentent avec la température, particulièrement dans la première période (k_1), où la vitesse de déshydratation des écorces est d'autant plus élevée que la température est élevée. En comparant le comportement au séchage des écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*, on observe qu'à de faibles températures (40, 50 et 60°C), les constantes de séchage sont plus

élevées pour les écorces de *B. thermifolia* que celles de *T. cordifolia*, tandis qu'à des températures élevées (70 et 80°C), ces constantes sont comparables. Par contre dans la deuxième période, les constantes de séchage des deux écorces sont comparables pour une température de séchage donnée. Ceci indique que les comportements des écorces au séchage sont semblables vers la zone d'équilibre, ce qui est d'ailleurs confirmé par des humidités d'équilibre comparables (tableau 5).

Tableau 5: Constantes de séchage (k) obtenues au cours du séchage des écorces de *T. Cordifolia* et *B. thermifolia* à différentes températures.

Température de séchage (°C)	<i>T. cordifolia</i>		<i>B. thermifolia</i>	
	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)
40°C	2,05 ± 0,04 ^d	1,46 ± 0,01 ^b	3,96 ± 0,00 ^d	1,88 ± 0,05 ^b
50°C	3,45 ± 0,12 ^c	2,30 ± 0,000 ^a	4,65 ± 0,01 ^c	2,092 ± 0,048 ^b
60	4,42 ± 0,009 ^c	2,183 ± 0,005 ^a	5,39 ± 0,003 ^c	2,350 ± 0,028 ^a
70°C	5,99 ± 0,049 ^b	2,29 ± 0,009 ^a	6,35 ± 0,02 ^b	2,460 ± 0,026 ^a
80°C	8,00 ± 0,790 ^a	2,64 ± 0,340 ^a	8,71 ± 0,18 ^a	2,135 ± 0,330 ^a

a, b, c...Les valeurs inscrites dans la même colonne affectées de la même lettre à droite et en exposant ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%.

Dans le but de voir si la dépendance de la constante de séchage k à la température est reliée à une modification moléculaire ou structurale, les énergies d'activation au cours de la première période de séchage des deux écorces ont été calculées à travers la représentation d'Arrhenius du phénomène en utilisant l'équation (Eq. 27) :

$$\ln k_1 = \ln y_0 - \frac{E_a}{R_g} \cdot \frac{1}{T} \quad (27)$$

où y_0 est une constante caractéristique du produit (h.%⁻¹), E_a est l'énergie d'activation (kJ mol⁻¹); R_g est la constante de gaz parfait (8,314kJ mol⁻¹ K⁻¹) et T (°K) la température de séchage.

La représentation d'Arrhenius (Figure 24) montre une discontinuité autour de 70 et 50°C respectivement pour les écorces de *B. thermifolia* et *T. cordifolia*, ce qui semble indiquer une modification structurale au cours du séchage. Toutefois, les coefficients significatifs de détermination (R^2) des points (0,96 et 0,97 respectivement pour *B. thermifolia* et *T. cordifolia*) indiquent que cette déviation des courbes n'est pas significative. De plus, les énergies d'activation (E_a) produites au cours du phénomène de séchage de ces deux écorces sont respectivement de 0,032 et 0,017kJ.mol⁻¹ pour *B. thermifolia* et *T. cordifolia*. Ces énergies sont faibles par rapport à la valeur minimale d'énergie d'activation (10kJ. mol⁻¹) nécessaire pour induire des modifications des composés. A cet égard, on peut donc admettre que la température ne produirait pas des modifications structurales des molécules contenues dans les écorces, mais cela n'exclut pas que des modifications physiques pourraient être observées sur les écorces au cours du séchage.

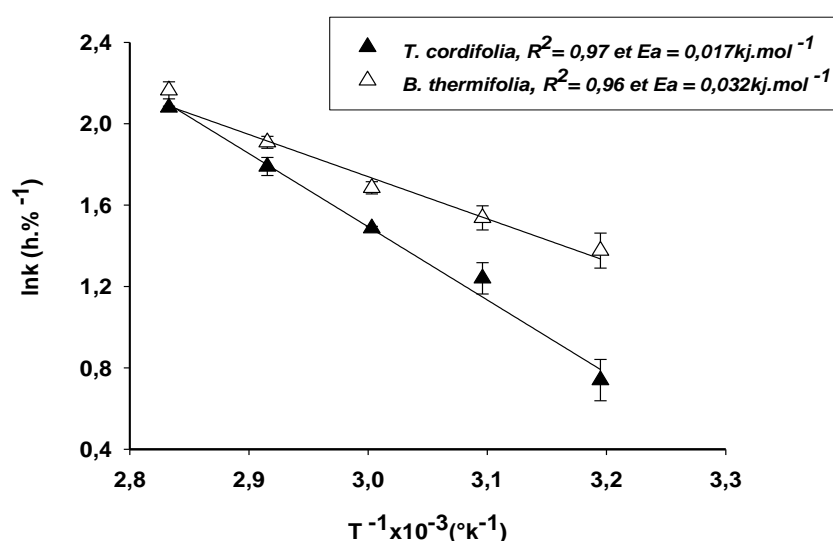


Figure 24: La représentation d'Arrhenius pour les constantes de séchage k_1 au cours du séchage des écorces de *T. Cordifolia* et *B. thermifolia*.

II-5-) Influence de la température de séchage des écorces sur les propriétés rhéologiques de leurs extraits aqueux

Les figures 25 et 26 montrent respectivement les courbes de viscosités des extraits aqueux dilués (Figure 25) et semi-dilués (Figure 26) des écorces à différentes températures de séchage. Les extraits obtenus à partir des écorces fraîches sont considérés ici comme la solution témoin dans la mesure où ces écorces n'ont pas subi de traitement de séchage avant l'extraction des gommés.

La viscosité des extraits dilués (Figure 25) issus des écorces séchées entre 40 et 70°C n'est pas significativement différente ($p \geq 0.05$) de celle des extraits des écorces fraîches. Par contre une baisse significative ($p < 0,05$) de viscosité est observée au-delà de 70°C, ce qui indique une modification des propriétés des gommés. Le même phénomène est observé en solution concentrée (figure 26) avec, d'une part une superposition des courbes de viscosité des extraits d'écorces fraîches et d'écorces séchées jusqu'à 50°C, et d'autre part, une superposition, à des valeurs plus basses, des courbes de viscosité des extraits séchés au-delà de 70°C. La baisse de la viscosité des gommés au-delà de 70°C semble indiquer, soit une déstabilisation moléculaire des polysaccharides, probablement par hydrolyse, à partir de cette température, soit une conséquence de la présence d'impuretés dans les extraits. Dans cette seconde hypothèse, on pourrait considérer que le séchage à des températures élevées fragilise les tissus des végétaux qui sont libérés dans les extraits au moment de l'extraction et constituent des impuretés qui seraient responsables de la baisse de viscosité.

Dans tous les cas, les résultats obtenus indiquent que, dans les conditions courantes de distribution des écorces de *T. Cordifolia* et *B. thermifolia*, fraîches ou séchées à faible température sur les étals commerciaux, leurs gommés sont stables.

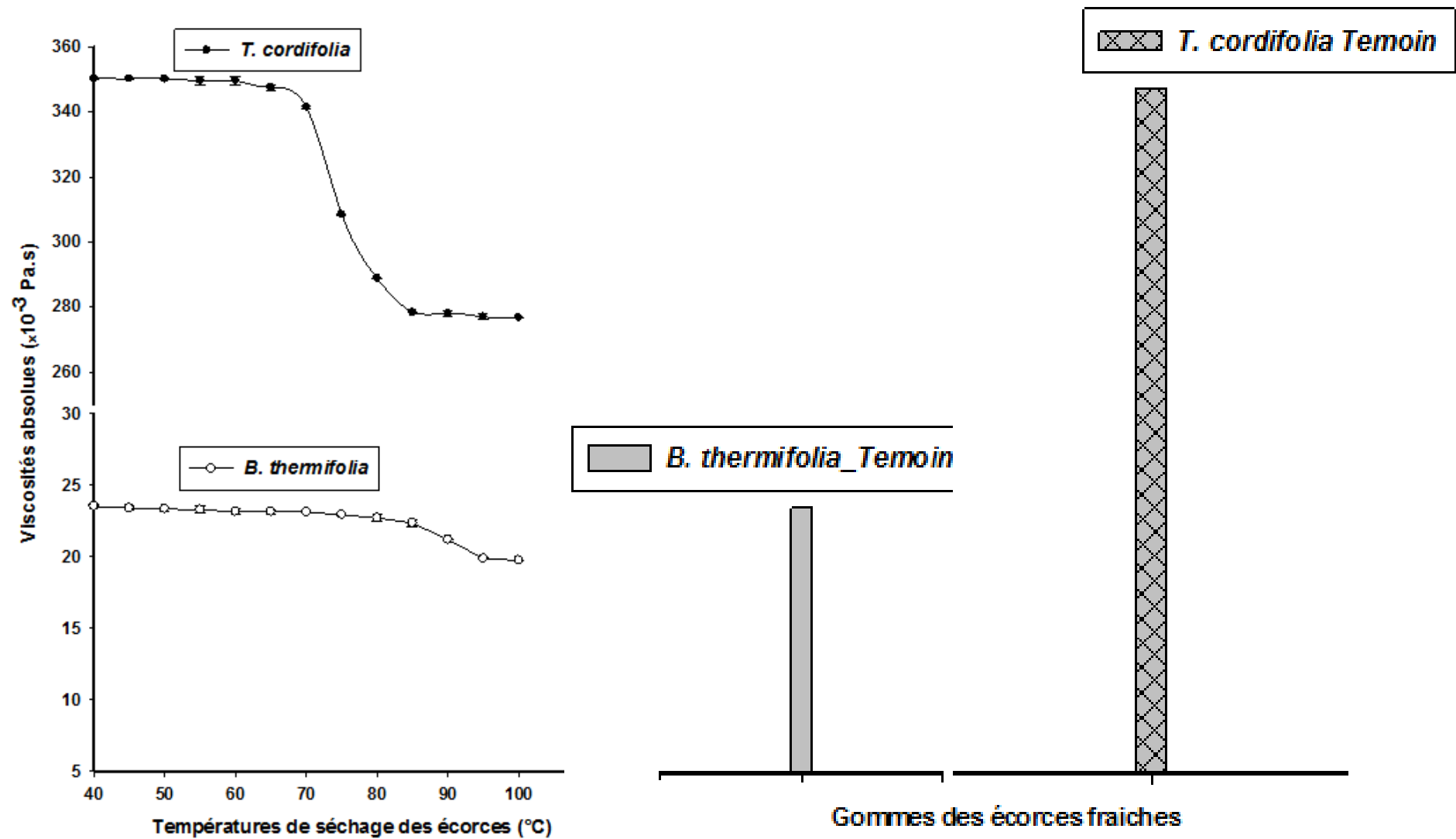
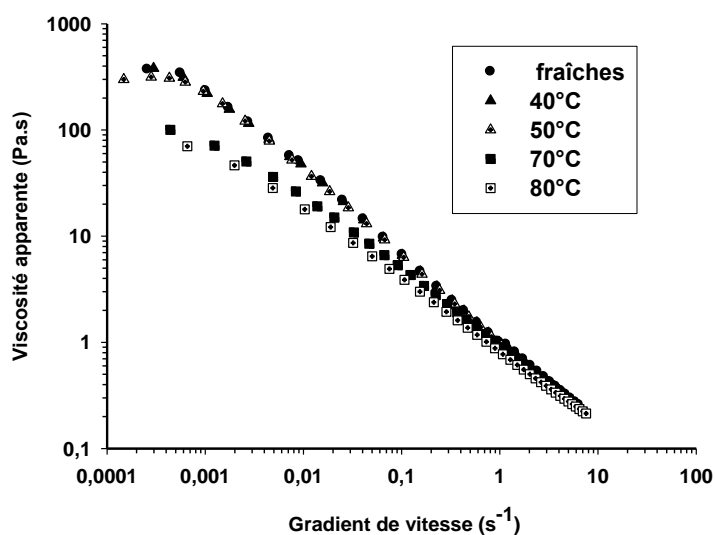
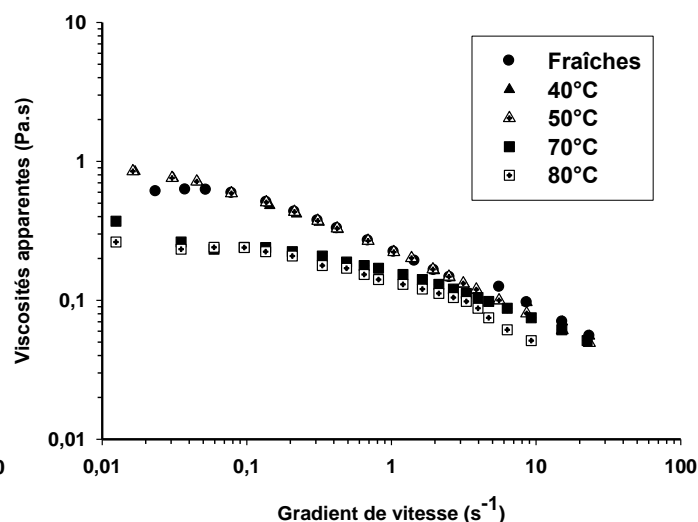


Figure 25: Viscosités absolues des extraits dilués de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* en fonction de la température de séchage des écorces



(26a)



(26b)

Figure 26 : courbes de viscosité des extraits concentrés (natifs) en fonction de la température séchage des écorces de *T. Cordifolia* (a) et *B. thermifolia* (b)

II-6-) Evolution de la teneur en sucres libres en fonction de la température de séchage

Si la baisse de viscosité au-delà de 70°C est le fait de l'hydrolyse des polysaccharides, ceci devrait se traduire par l'augmentation des sucres libres dans les extraits. L'observation de la figure 27 ne montre pas une différence significative ($p > 0,05$) entre les teneurs en sucres libres des extraits quelle que soit la température de séchage. On peut dès lors penser que la baisse de viscosité des extraits serait plutôt due plus à un changement de conformation des polysaccharides pendant le séchage des écorces qu'à leur hydrolyse. Ce comportement des gommés au cours du séchage confirmerait les résultats de la représentation d'Arrhénius (figure 24).

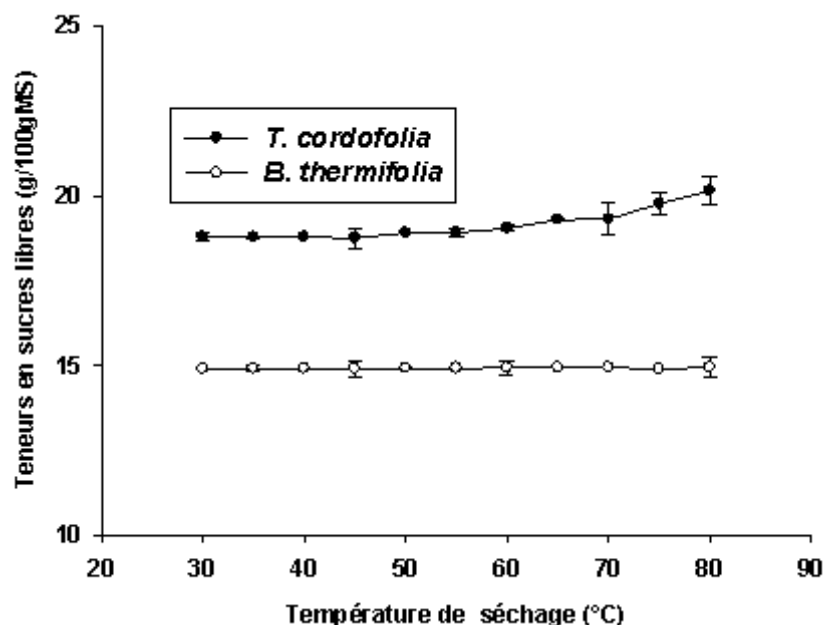


Figure 27: Teneurs en sucres libres des gommes en fonction de la température de séchage des écorces

II-7-) CONCLUSION PARTIELLE

Au terme du présent chapitre qui avait pour objectifs d'une part de mettre en évidence la nature des molécules responsables des propriétés fonctionnelles (épaississantes) développées par les écorces de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* et d'autre part de déterminer la gamme de températures de séchage qui permettent à ces écorces de conserver les propriétés rhéologiques de leurs gommes, il en ressort que :

- ✓ Les polysaccharides sont les constituants les plus abondants (68-74g/100gMS) des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*, ainsi que de leurs extraits (52 - 55g/100gMS) et sont responsables des propriétés épaississantes des extraits des écorces.
- ✓ la persistance d'éléments minéraux dans les extraits purifiés permet d'envisager, de façon hypothétique, l'influence de ceux-ci sur les propriétés d'épaississement des solutions.

- ✓ Le séchage des écorces de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia* à des températures comprises entre 40 et 80°C se déroule en deux périodes cinétiques de constantes K_1 (2,05 à 8,0 h⁻¹ et 3,96 à 8,71h⁻¹ pour *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia* respectivement) et K_2 (1,46 à 2,64 h⁻¹ et 1,88 à 2,13 h⁻¹ pour *Triumfetta cordifolia* et *Bridelia thermifolia* respectivement).
- ✓ Le séchage des écorces à des températures inférieures à 60°C n'affecte pas les propriétés de leurs gommes, ce qui suppose que l'utilisation fonctionnelle des écorces reste valable que celles-ci soient fraîches ou séchées.

L'étude de la structure des polysaccharides et de leur comportement rhéologique en solution en fonction des conditions de milieu permettra de mobiliser des connaissances permettant une meilleure appréciation scientifique du mécanisme par lequel ces gommes fonctionnent en solution.

CHAPITRE III : EXTRACTION ET CARACTERISATION CHIMIQUE ET RHEOLOGIQUE DES EXTRAITS DE GOMMES

III-1-) INTRODUCTION

Les polysaccharides hydrosolubles extraits des plantes sont des sources intéressantes d'additifs dans les applications industrielles, particulièrement les applications alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques à cause de leur capacité à modifier les propriétés fonctionnelles des produits dans lesquels ils sont incorporés (Medina-Torres et *al.*, 2000). Ces polysaccharides végétaux étaient d'abord utilisés dans la cuisine traditionnelle depuis des décennies pour épaissir et donner de la saveur aux sauces avant d'être couramment disponibles et valorisés comme gommes industrielles (Whistler et BeMiller, 1993; Ndjouenkeu et *al.*, 1996). Le choix d'un polysaccharide pour une application industrielle donnée dépendait presque exclusivement de la routine d'utilisation et de l'expérience de l'utilisateur. Cependant, de nos jours, la connaissance de la composition et de la structure de ces macromolécules ainsi que de leurs propriétés rhéologiques en solution est utile et permet avec certitude le choix d'un biopolymère approprié pour une application spécifique (Medina-Torres et *al.*, 2000).

C'est dans cette optique que les gommes des écorces de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* couramment utilisées en cuisine traditionnelle pour leurs propriétés d'épaississement ont besoin d'être caractérisées pour maîtriser et évaluer leur potentiel d'utilisation.

Le présent travail vise à caractériser sur les plans chimique et rhéologique les extraits aqueux des écorces de ces deux plantes. Il consiste spécifiquement à extraire les polysaccharides en solution aqueuse, à identifier et quantifier les monosaccharides constitutifs de ces derniers et à effectuer des mesures rhéologiques des différents extraits obtenus. Par ailleurs, selon les pratiques ménagères, l'extraction en milieu aqueux des gommes de ces plantes se faisait

généralement à travers une seule infusion des écorces, mais dans le présent travail, elle a été répétée plusieurs fois pour apprécier le rendement d'extraction de ces polysaccharides hydrosolubles. On peut toutefois se demander si ce mode d'extraction en série améliore le rendement et influence la nature des polysaccharides des différents extraits. La démarche du travail s'est appuyée sur une première hypothèse selon laquelle la technique d'extraction en série améliore le rendement en gommes des extraits et influence la nature des polysaccharides des extraits et sur une deuxième qui stipule que les caractéristiques chimiques et physiques des gommes hydrocolloïdes présentes dans les écorces définissent les conditions d'utilisation efficaces de ces plantes.

III-2-) MATERIEL ET METHODES

III-2-1-) Matériel végétal

Le matériel végétal est composé des écorces fraîches découpées en tranches rectangulaires de 5cm de long avec 1 et 0,5cm de largeur respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia* et séchées à 45°C jusqu'à poids constant.

III-2-2-) Extraction des gommes

Les gommes ont été extraites par infusion à l'eau à 50°C sur les écorces séchées. L'extraction a été menée en utilisant un rapport tranche/eau de 4g/150mL et 4g/60mL respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*. Les écorces introduites dans un bécher contenant de l'eau distillée à la température de consigne ont été maintenues en immersion dans la solution par une grille en acier inoxydable de diamètre des mailles égal à 460µm. Le mélange est agité à une vitesse de rotation de 6,28rad/s à l'aide de la pâle croisée du Viscosimètre rotatif VT550 (Figure 28) placée juste au-dessus de la grille. Pendant l'infusion, le viscosimètre a mesuré l'évolution du couple nécessaire pour faire tourner la pâle en immersion dans la solution en fonction du temps. Lorsque le couple a cessé d'évoluer, le

produit infusé a été repris et de nouveau remis dans l'eau à 50°C pour une nouvelle infusion toujours avec la mesure du couple. Chaque infusion a été appelée extrait. L'extrait 1 a correspondu à la première extraction, l'extrait 2 à la seconde et ainsi de suite jusqu'au dernier extrait caractérisé par une valeur de couple plus stable en fonction du temps. Cette stabilité marque la fin de l'extraction qui traduit le fait que la quasi-totalité des gommes des écorces ont été extraites.

Pour calculer le rendement d'extraction apparent, les écorces résiduelles issues de la dernière extraction ont été récupérés dans une nacelle et mise à l'étuve pour un séchage à 40°C jusqu' à poids constant. La différence de masse entre les écorces avant et après la dernière extraction a représenté la masse des gommes extraites. Cette masse exprimée pour 100g d'écorces brutes séchées représente le taux d'extraction apparent (T_{ex}) en solution aqueuse donnée par l'équation 27:

$$T_{ex}(\%) = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100 \quad (28)$$

M_0 est la masse des écorces séchées à 40°C avant extraction et M_1 la masse des écorces séchées à 40°C après extraction. Chaque extrait a été divisé en deux solutions, la première a été lyophilisée dans un lyophilisateur de marque USIFROID et les lyophilisats obtenus ont été utilisés pour la caractérisation chimique ultérieure, tandis que la seconde a été utilisée telle qu'elle pour les analyses rhéologiques.

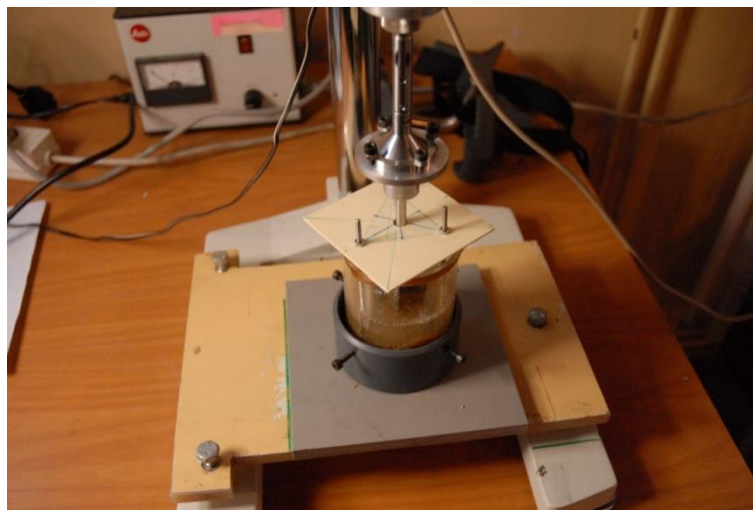


Figure 28: photo du dispositif d'extraction des gommés

III-2-3-) Caractérisation chimique des extraits

III-2-3-1-) Identification et quantification des monosaccharides des extraits

Elles ont été faites sur tous les extraits de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* dans le but de voir s'il existe une différence entre la nature des polysaccharides des différents extraits.

Identification : la composition et la quantité des monosaccharides des extraits ont été déterminées par chromatographie en phase liquide haute performance sur échangeur d'anion (HPAEC) après hydrolyse acide des polysaccharides. A cet effet, dans un tube à essai muni de son bouchon de fermeture, sur 3mg de polysaccharides lyophilisés introduits, 1ml d'acide sulfurique (72%) a été ajouté et l'ensemble a été incubé pendant toute la nuit. Ensuite, le mélange a été dilué à 2N (H_2SO_4) et chauffé à 100°C sur une plaque chauffante pendant 6 heures. Les tubes retirés sont refroidis sous un courant d'eau et 0,5ml d'eau distillée est ajouté. Ensuite, la solution est diluée au dixième et 20µl de la dilution sont injectés dans la colonne du chromatographe de marque Dionex (ICS300) et équipé d'une précolonne et d'une colonne CarboPac PA1 (4x250mm). Les analyses ont été effectuées avec un débit de 1mL/min, la colonne étant thermostatée à 17°C. La séparation des sucres a été effectuée à

l'aide d'un gradient ternaire approprié de A : H₂O, B : NaOH 0,2M (pureté 99,5%) et C : mélange NaOH, 0,2M+CH₃COONa 1M (pureté 99,5%) et l'élution a été effectuée suivant le gradient consigné dans le tableau 6.

Tableau 6 : Programme pour le gradient d'élution

Temps (min)	Solvant A (%)	Solvant B (%)	Solvant C (%)
0	91	9	0
30	91	9	0
35,1	91	7	2
50	50	0	50
65	0	50	50
65,1	0	50	50
85	0	0	100
85,1	0	100	0
100	0	100	0
100,1	91	9	0
115	91	9	0

L'identification des différents monosaccharides des échantillons a été faite en fonction de leurs temps de rétention par comparaison avec les oses neutres (D-glucose, D-mannose, L-Rhamnose, D-galactose, L- arabinose) et les acides uroniques (Acide glucuronique, acide galacturonique) témoins.

Quantification : elle a été effectuée à partir des différentes droites d'étalonnage des sucres identifiés. Elle s'est faite sur le principe selon lequel la surface d'un pic est proportionnelle à la quantité de l'analyte (échantillon) correspondant injectée. Les courbes d'étalonnage et leurs équations respectives correspondant aux différents monosaccharides ont permis de déterminer leurs concentrations.

III-2-3-2-) Isolement des polysaccharides des extraits 1 et détermination de leurs compositions

Les extraits 1 grâce à leurs propriétés rhéologiques plus intéressantes que les autres extraits ont été choisis pour déterminer la composition en monosaccharides des gommés. Ils ont été ultrafiltrés sur une première membrane de cellulose permettant de retenir les

polysaccharides de taille moléculaires supérieure à 10^4 Da appelée fraction I, ensuite le filtrat recueilli a été à nouveau ultrafiltré sur une deuxième membrane permettant de séparer les polysaccharides de taille comprise entre 10^3 et 10^4 Da appelée fraction II. Le filtrat inhérent a été traité de la même manière que précédemment pour isoler des oligosaccharides et monosaccharides de taille inférieure à 10^3 Da (fraction III). Les fractions obtenues ont été lyophilisées et analysées par HPAEC selon la méthode utilisée précédemment au paragraphe III-2-3-1.

III-2-3-3) Identification et dosage des minéraux des polysaccharides isolés

La caractérisation minérale a porté sur les extraits lyophilisés. Les méthodes utilisées pour l'obtention des cendres, l'identification et le dosage des minéraux sont celles décrites au Chapitre II. Sur la base du fait que le calcium, le magnésium, le potassium, le fer et le phosphore sont des minéraux majoritaires des écorces de ces plantes, leur dosage dans les extraits est utile car ils peuvent être également majoritaires dans ces milieux.

III-2-3-3) Analyse par résonnance magnétique nucléaire des polysaccharides isolés

Les spectres RMN ont été enregistrés sur le spectromètre à transformée de Fourier BRUKER DPX 400 fonctionnant à une fréquence de 100,612 MHz pour le carbone ^{13}C et 400,13 MHz le proton (^1H). Les polysaccharides sont solubilisés dans le D_2O (5mg/500 μL de solvant) et portés à 80°C dans un tube RNM de 5mm de diamètre pour baisser la viscosité de cette solution. Les spectres du ^{13}C sont enregistrés en utilisant des pulses à 90°, avec une largeur spectrale à 20000Hz, 65536 points, un temps d'acquisition égal 1,638s et avec 1s de temps de relaxation. Pour le proton, les spectres sont enregistrés avec 4006Hz de largeur spectrale, 32768 points, à partir de 4,089s de temps d'acquisition et avec 0,1s de temps de relaxation. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne.

III-2-4-) Caractérisation physique des gommés

III-2-4-1) Détermination des propriétés macromoléculaires des polysaccharides isolés

Les caractéristiques macromoléculaires en solution aqueuse des fractions de polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* ont été mesurées à travers la détermination de leurs viscosités intrinsèques, masses moléculaires et leurs rayons de giration en solution diluée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) ou Chromatographie de Perméation de Gel (GPC). Les fractions de polysaccharides déacétylés ont été mises en solution à 0,1 g/l dans l'éluant des colonnes constitué d'une solution de nitrate de sodium (pureté 99,5%) 0,1 M contenant 0.03% d'azoture de sodium. Le nitrate a joué le rôle d'électrolyte et a permis d'écranter l'effet des charges négatives du polysaccharide (acides uroniques, groupements chargés éventuels tels que pyruvyl, sulfates etc...) et l'azoture a joué le rôle d'anti bactérien pour éviter les contaminations très rapides en milieu aqueux. Le système chromatographique a été thermostaté à 30°C. L'injection de 100 microlitres d'échantillon est faite automatiquement avec un passeur d'échantillons. Le débit de l'éluant a été de 0,5 ml/min. Le système chromatographique utilisé est l'alliance GPCV-2000 de Waters, équipé d'une triple détection notamment un réfractomètre différentiel (R.I) pour la concentration, un viscosimètre à perte de charge pour remonter à la viscosité intrinsèque et un détecteur laser de diffusion de lumière multi-angles, le DAWN Helios-II de chez Wyatt, pour la mesure des masses molaires. Les informations sont collectées et gérées par un programme informatique qui a permis d'obtenir les différentes caractéristiques des polysaccharides étudiés.

III-2-4-2) Mesures des propriétés rhéologiques des extraits

Les différents extraits des écorces de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia* ont été caractérisés sur le plan rhéologique suivant une expérience de mesure en écoulement

telle que décrite au paragraphe II-2-5 (expériences de fluage et de recouvrance). Pour mettre en évidence le comportement thixotrope des extraits, une série de fluages en rampe de contraintes de cisaillement croissante et décroissante (0,2 à 12Pa puis 12 à 0,2Pa pour Nkui et 0,02 à 16 Pa puis 16 à 0,02 Pa pour Kelly) ont été appliquée aux extraits de *T.cordifolia* et de *B. thermifolia* respectivement. Les résultats présentés sous forme des courbes d'écoulement, de viscosités apparentes en fonction de la contrainte de cisaillement et de déformation en fonction du temps ont permis non seulement de mettre en évidence la présence ou non dans les extraits d'un comportement thixotrope et d'une contrainte seuil, mais aussi d'essayer ou de proposer une approche pour déterminer les valeurs apparentes de cette contrainte.

Les mesures en écoulement ont été complétées par des analyses en régime dynamique pour mieux connaître les caractéristiques rhéologiques de ces extraits. En effet, au cours des expériences de fluage et de recouvrance effectuées sur les extraits de gommes dans le paragraphe précédent, la présence des oscillations observées dans la zone transitoire des courbes de déformations en fonction du temps (figures 20b et 38), laissent apparaître que ces solutions de gommes de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* montrent un comportement viscoélastique.

Pour évaluer séparément les composantes élastiques (caractérisée par G') et visqueuse (par G''), des mesures en oscillation ont été effectuées avec le même rhéomètre ARG2, utilisant la même géométrie en couette et avec le même entrefer (1mm). Un balayage en déformation croissante allant de 0,1 à 100% a été appliqué aux extraits sur une fréquence angulaire de 0,1 à 100radians/s pour déterminer la gamme de déformation et de fréquence dans laquelle le matériau répond linéairement.

Pour déterminer la gamme de linéarité, on impose une fréquence angulaire durant la mesure et l'on fait varier la déformation. Le domaine de déformation pour lequel les modules élastique G' et visqueux G'' sont constants détermine la zone de réponse linéaire du matériau

testé. Dans la suite de ce document, les mesures en oscillations ont été effectuées pour des déformations et des fréquences pour lesquelles le matériau réagit linéairement.

III-3-) RESULTATS ET DISCUSSION

III-3-1-) Cinétique d'extraction et rendement des gommages

La figure 29 montre les courbes de cinétique d'extraction en série des gommages en solution aqueuse. Chaque courbe est représentative d'une phase de l'extraction et donne une indication du comportement physique en solution de la gomme extraite. Les courbes montrent une augmentation du couple généré en fonction du temps d'extraction. Cette augmentation est due à la diffusion des gommages dans l'eau d'extraction qui s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du milieu. A partir de 4 à 5 heures d'extraction, les plateaux observés indiquent une saturation du milieu caractérisée par une évolution plus ou moins stable du couple généré en fonction du temps. A cette étape d'extraction, la diminution du couple généré observée de la 1^{ère} à la dernière extraction est due à la baisse de la concentration en gommages des extraits. A la fin de l'extraction, les taux de gommages extraites des écorces sont consignés dans le tableau 7. Les gommages hydrosolubles extraits représentent 23,45 et 50,15 % de la masse des écorces brutes de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* respectivement.

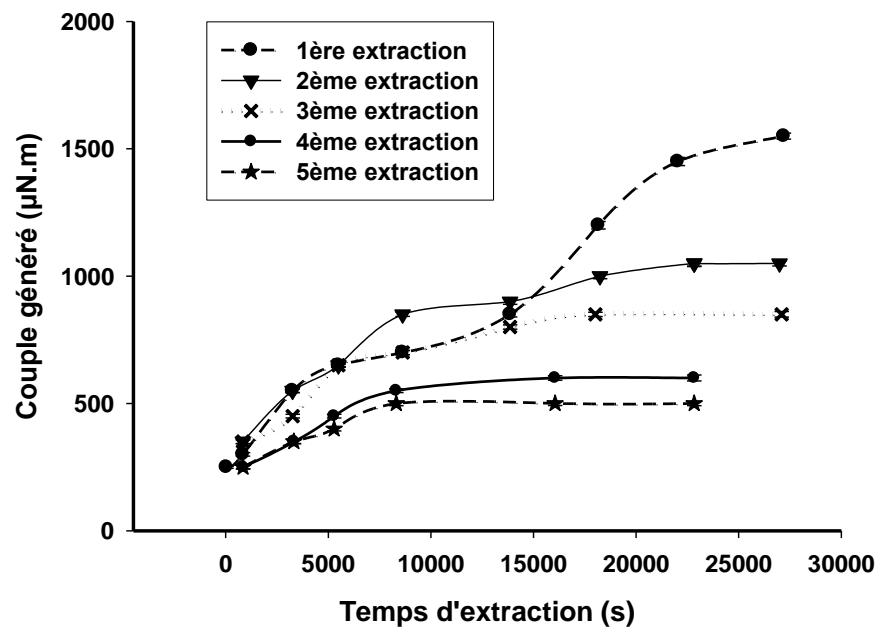
Tableau 7: Taux d'extraction des gommages de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*

Echantillons	Taux d'extraction (% d'écorces brutes)
<i>Triumfetta cordifolia</i>	50,15
<i>Bridelia thermifolia</i>	23,45

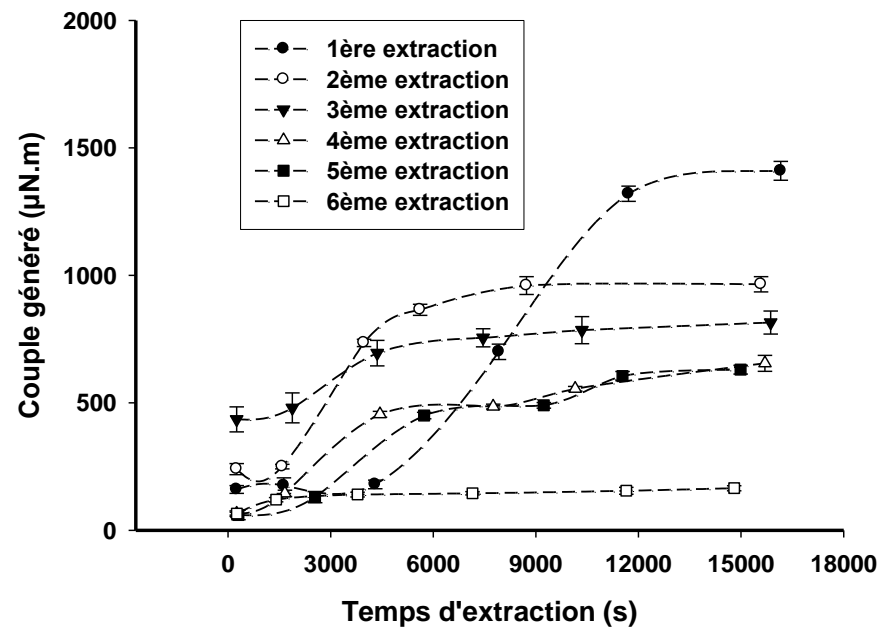
III-3-2-) Composition chimique des extraits

III-3-2-1-) Composition en monosaccharides des extraits

La composition en monosaccharides des différents extraits de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* est présentée, sous forme de diagrammes, dans les figures 30 et 31.



(a)



(b)

Figure 29: Cinétique d'extraction des gommés de *T. cordifolia* (Nkui) et *B. thermifolia* (Kelly).

Les extraits présentent le même profil en oses neutres (rhamnose, galactose, glucose, mannose et arabinose) et en acides uroniques (acides galacturonique et glucuronique), avec toutefois des différences quantitatives. La diminution du pourcentage en monosaccharides de la 1^{ère} à la dernière extraction (de 80,12 à 39,25% et de 71 à 33,63% respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*) semble être logique et normale dans la mesure où la quantité de polysaccharides contenus dans les écorces diminuent avec le nombre d'extractions. Ce résultat est conforté par la diminution du couple avec l'augmentation du nombre d'extractions observée sur la figure 29.

Pris dans leur globalité, les extraits de *T. cordifolia* contiennent 27 à 45% d'oses neutres et 11 à 36% d'acides uroniques, tandis que ceux de *B. thermifolia* contiennent 14 à 31% d'oses neutres et 18 à 45% d'acides uroniques. Cette différence quantitative pourrait indiquer une différence entre les structures des polysaccharides des extraits. De ce fait, l'étude en vue de la compréhension des propriétés fonctionnelles de ces polysaccharides à travers une caractérisation structurale doit se faire sur chacun des extraits. Cependant, dans le but de comprendre le rôle de ces polysaccharides dans les utilisations ménagères, la caractérisation structurale a porté, dans le cadre de ce présent de thèse, sur ces macromolécules des extraits 1. Ceci à cause du fait que les extraits 1 sont les plus utilisés dans les pratiques ménagères pour leurs viscosités élevées.

III-3-2-2-) Composition des polysaccharides isolés des extraits

Le fractionnement des extraits 1 et la chromatographie des fractions ont révélé la présence de trois fractions (fractions de taille $\geq 10^4$ Da, 10^3 Da \leq taille $\leq 10^4$ Da et de taille $\leq 10^3$ Da) qui diffèrent par leur composition et leurs teneurs en monosaccharides. En ce qui concerne les fractions de *T. cordifolia*, celle de taille $\geq 10^4$ Da (figures 30 et 32a), représentant 52% de cet extrait est constituée de 40% d'oses neutres composés de rhamnose (24,51%) et galactose (15,23%) et de 45% d'acides uroniques avec 25,51% d'acide galacturonique et 20,23%

d'acide glucuronique. La fraction de taille comprise entre 10^3 et 10^4 Da représente 30% de l'extrait et est composée d'un acide uronique, l'acide galacturonique (3,5%), et de 96,6% d'oses neutres dont en majorité du glucose (30,65%) et une faible teneur en galactose (7,63%), mannose (4,40%) et en arabinose (2,36); tandis que la fraction de taille $\leq 10^3$ Da est composée uniquement de glucose (39,189%). Quant aux fractions de *B. thermifolia*, la fraction de polysaccharide de taille $\geq 10^4$ Da (figure 31 et 32b) représente 45% de son extrait et est constituée de 46% d'acides uroniques (22,61% d'acide galacturonique et 23,80% d'acide glucuronique) et de 40,11% d'oses neutres, essentiellement de rhamnose. La fraction 10^3 Da \leq taille $\leq 10^4$ Da constituée uniquement de glucose pourrait être de l'amidon. La présence de cette macromolécule dans l'extrait ne proviendrait pas des écorces, mais plutôt du cambium, une réserve de glucose ou d'amidon, qui serait prélevée avec les écorces au moment du dé-écorçage, car selon Ullmann (1981), l'amidon est un précurseur des gommés, sa présence dans les exsudats de gommés des écorces constitue une impureté. Les fractions de taille $\leq 10^3$ Da sont des oligosaccharides et des monosaccharides constitués de fructose et de glucose. Les polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da, grâce à leur taille moléculaire élevée, sont essentiellement responsables de la viscosité des extraits, dès lors, leur comparaison à d'autres exsudats de gommés commerciales permettra d'évaluer leurs potentiels d'utilisations. A cet égard, la composition et les proportions en monosaccharides des polysaccharides (taille $\geq 10^4$ Da) des deux écorces ont été comparées à celles des gommés commerciales, exsudats d'arbres, notamment les gommés de *Cochlospermum gossypium* (Kondagogu) et de *Sterculia sp* (karaya) (Tableau 8). On note une similitude des profils en monosaccharides, mais une différence quant à leurs teneurs, entre la composition des polysaccharides de *B. thermifolia* et celle de la gomme de Kondagogu de catégorie I décrite par Vinod et al, (2008). Les mêmes caractéristiques sont observées entre la gomme de *T. codifolia* et les gommés kondagogu de catégories II et III décrite par Janaki et Sashidhar (1997) et la gomme karaya (*Sterculia sp*) de

catégorie I décrite par Anderson et *al*, (1982). Sous réserve de la connaissance de la structure de gommes de ces écorces, la différence des teneurs en monosaccharides notée par rapport à celles des gommes commerciales peut indiquer l'existence d'une différence entre les propriétés fonctionnelles desdites gommes dans la mesure où la teneur en monosaccharides est fonction de la structure du ou des polysaccharides présents, structure responsable des interactions moléculaires et des propriétés physico-chimiques observées.

III-3-2-3-) Composition minérale des fractions de polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da

Le tableau 9 présente la charge minérale des polysaccharides extraits de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* en comparaison à celle de quelques gommes commerciales, exsudats d'arbres. Les polysaccharides de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* sont riches en calcium, magnésium et en potassium, avec des teneurs variant entre 649 et 867 mg/100gMS. Les profils cationiques de ces polysaccharides sont comparables entre eux à l'exception du potassium de *T. cordifolia* qui présente une teneur 14 fois plus élevée que celle de *B. thermifolia*. De même, la charge minérale des deux gommes, dans l'ensemble est comparable à celles des gommes karaya I et kondagogu II et III (Janaki et Sashidhar, 1997; Vinod et *al.*, 2008) à l'exception du manganèse, du magnésium et du sodium qui ont présenté des teneurs faibles dans les gommes de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* et du fer qui a été trouvé à des concentrations élevées dans ces dernières. Le phosphore présent à une teneur de 1,0 – 1,6mg/100gMS dans les deux extraits n'a pas été détecté dans les gommes commerciales. La différence observée au niveau des teneurs en minéraux est probablement due aux conditions environnementales, notamment les sols dans lesquels les plantes sources de ces gommes ont été cultivées. Selon Anderson et Wang, (1991), Anderson et Weiping (1992) et Chikamai et Bank (1993), la composition minérale d'une gomme végétale est fonction du sol sur lequel la plante grandit et elle peut varier entre les échantillons de gommes de la même espèce ou des espèces différentes. La charge minérale importante contenue dans ces gommes

polysaccharidiques chargés, justifiée par la présence des acides uroniques a une influence sur les propriétés physiques de ces macromolécules en solution aqueuse et par conséquent sur leurs propriétés fonctionnelles. Selon Hermansson et *al.*, (1991), le mécanisme de formation des gels de certaines gommes ou l'effet synergique entre deux gommes dépend de la présence et de la concentration en cations.

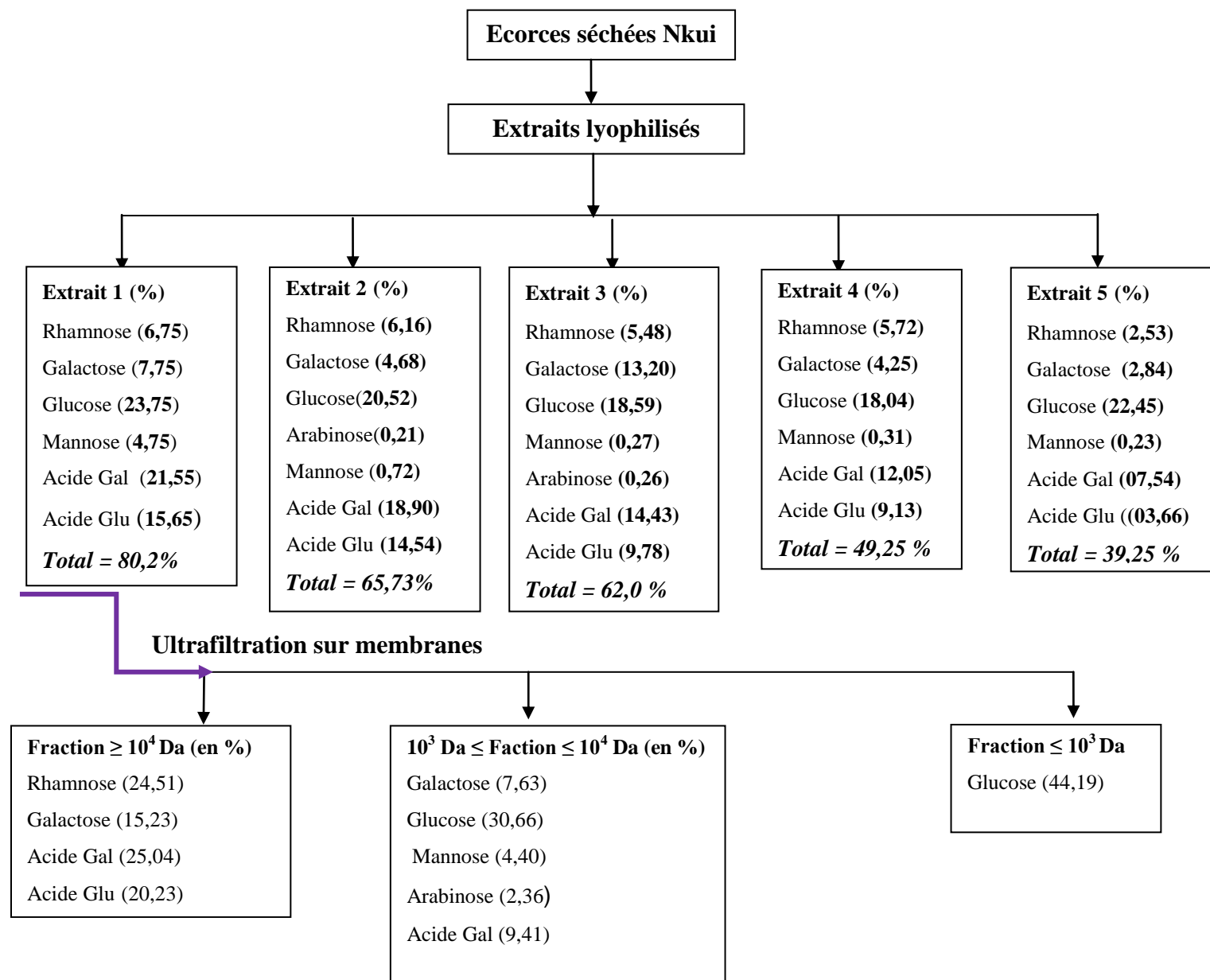


Figure 30: Diagramme montrant la composition en monosaccharides des différents extraits aqueux et des fractions obtenues par ultrafiltration séquentielle de l'extrait 1 de *T. cordifolia*

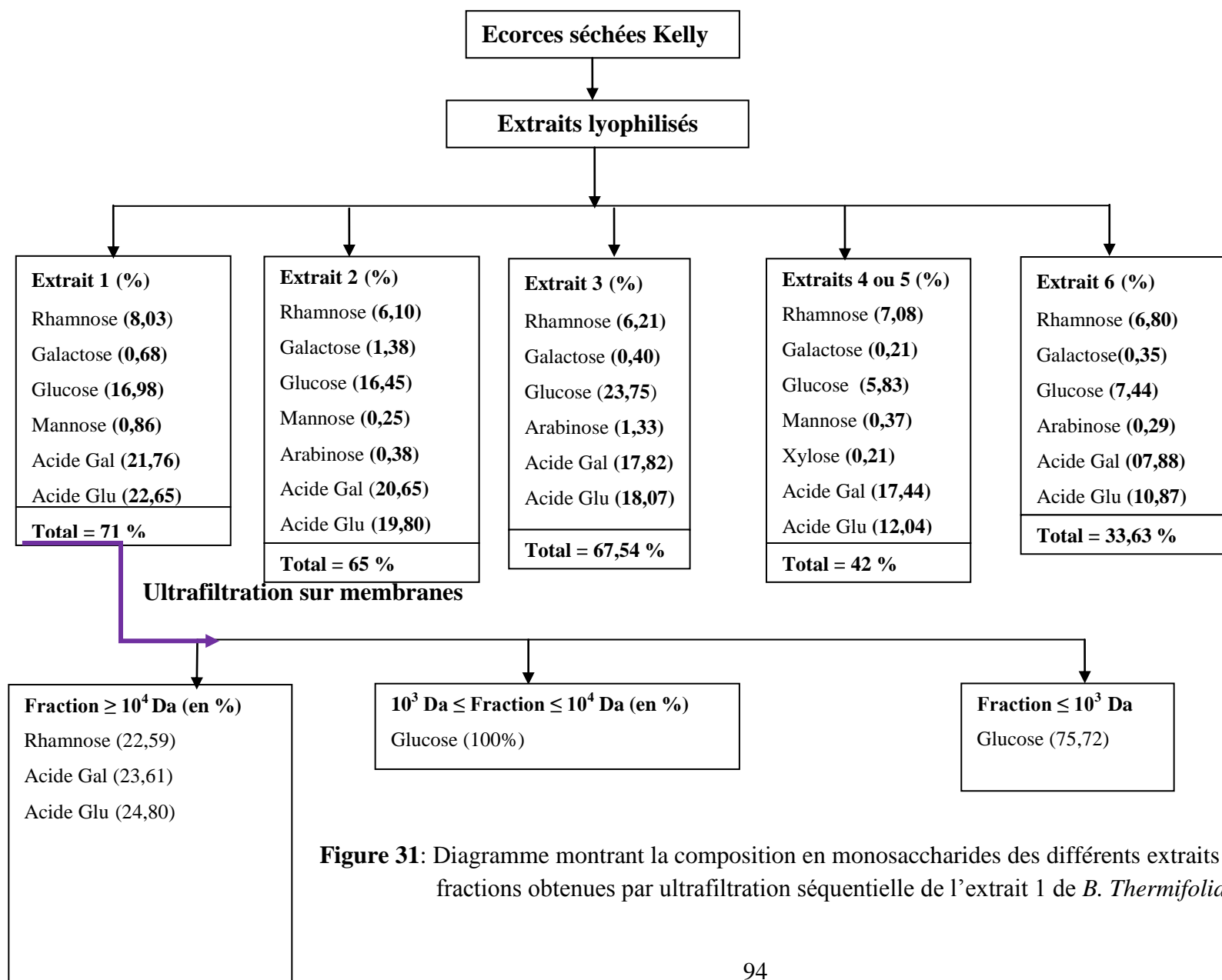
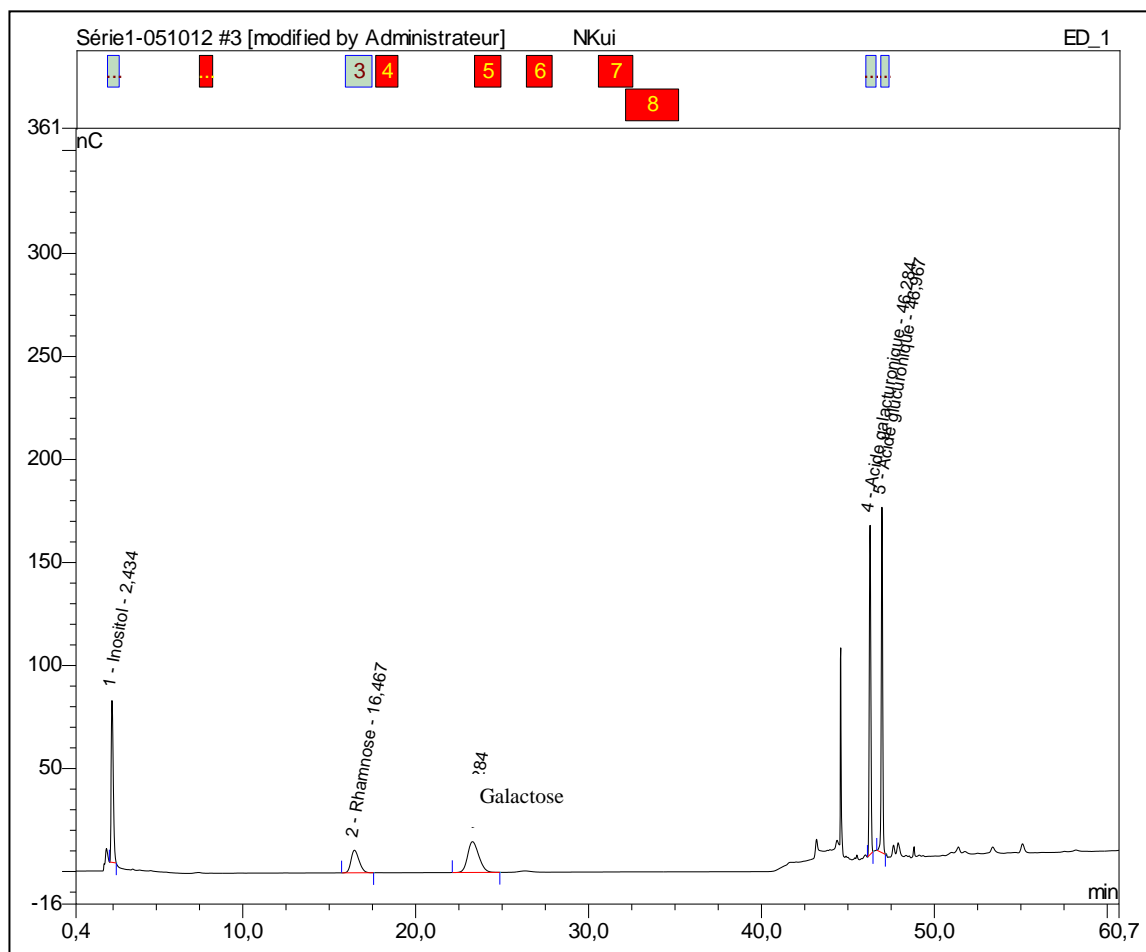
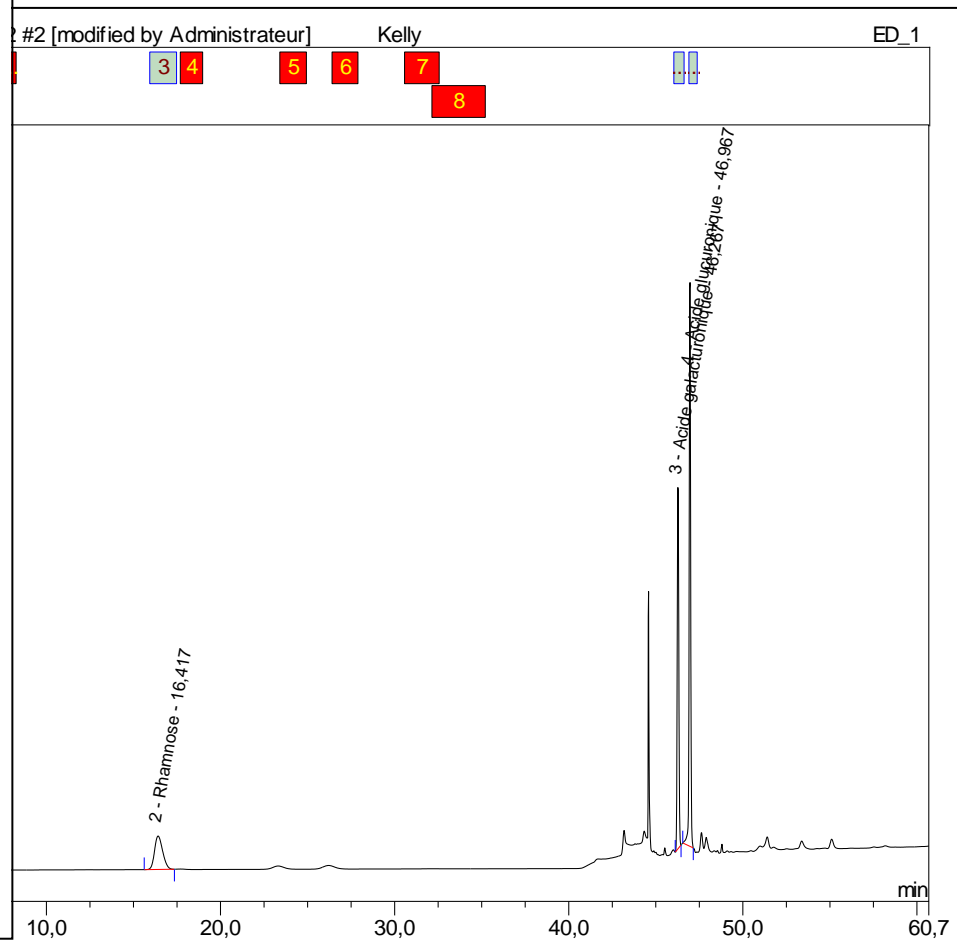


Figure 31: Diagramme montrant la composition en monosaccharides des différents extraits aqueux et des fractions obtenues par ultrafiltration séquentielle de l'extrait 1 de *B. Thermifolia*



(32a)



(32b)

Figure32 : Profils chromatographiques en phase liquide haute performance d'échange d'anions montrant la composition en monosaccharides des polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da de *T. cordifolia* (a) et de *B. thermifolia* (b).

Tableau 8: Proportions (%) en monosaccharides des polysaccharides de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* comparées à celles de quelques exsudats de gommes commerciales.

	Gommes				
Monosaccharides	<i>T. cordifolia</i>	<i>B. thermifolia</i>	Kondagogu I *	Kondagogu II et III **	Karaya ***
Rhamnose	24,51	20,59	11,20	19,6	30 - 36
Galactose	15,23	ND	ND	16,5	33 - 42
Acide galacturonique	25,04	22,61	2,12	26,8	15 - 28
Acide glucuronique	20,17	23,80	9,29	36,5	3 - 12

ND : Non Détecté

* Vinod et *al*, (2008)

** Janaki et Sashidhar (1997)

*** Anderson et *al*, (1982).

Tableau 9: Teneurs comparées en minéraux des gommés de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* et de quelques gommés commerciales.

Minéraux / (mg/100gMS)	<i>Bridelia thermifolia</i>	<i>Triumfetta cordifolia</i>	Karaya*	Kondagogu I**	Kondagogu II & III*
	Kelly Fr > 10 ⁴ Da	Nkui Fr > 10 ⁴ Da			
Sodium	41,100 ± 0,007	21,271 ± 2,090	200,055	200,89	300,38
Potassium	53,549 ± 6,884	745,869 ± 100,613	600,353	1300,74	1700,09
Calcium	744,431 ± 7,002	867,100 ± 11,607	1100,615	2000,09	1700,58
Magnésium	649,348 ± 32,875	766,348 ± 32,875	131	15,00	12,70
Phosphore	1,904 ± 0,092	1,0 ± 0,061	ND	ND	ND
Fer	181,361 ± 19,729	48,828 ± 13,810	4,140	2,50	7,16
Zinc	10,914 ± 0,910	14,124 ± 0,560	91,000	0,28	0,31
Manganèse	0,978 ± 0,004	1,847 ± 0,032	138,000	7,80	14,60

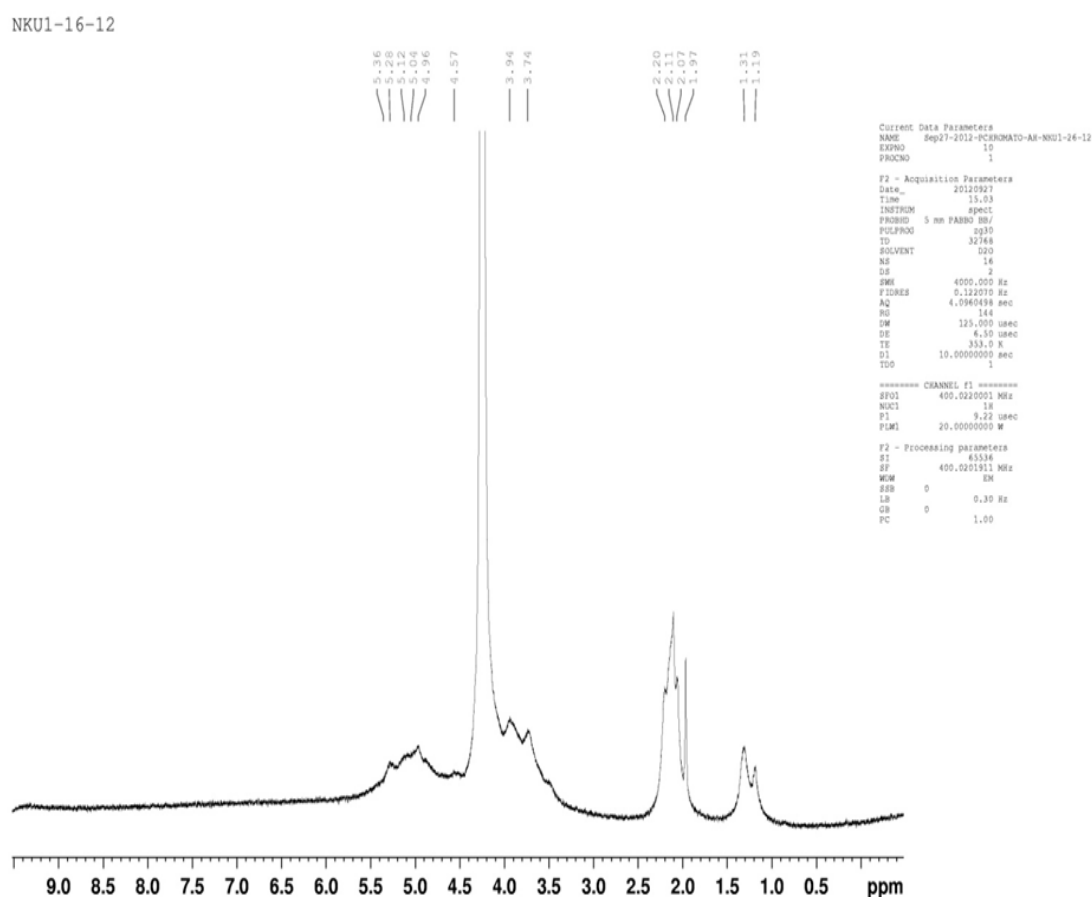
*Janaki et Sashidhar, 1997;

** Vinod et al, 2008 ;

ND : Non Détecté

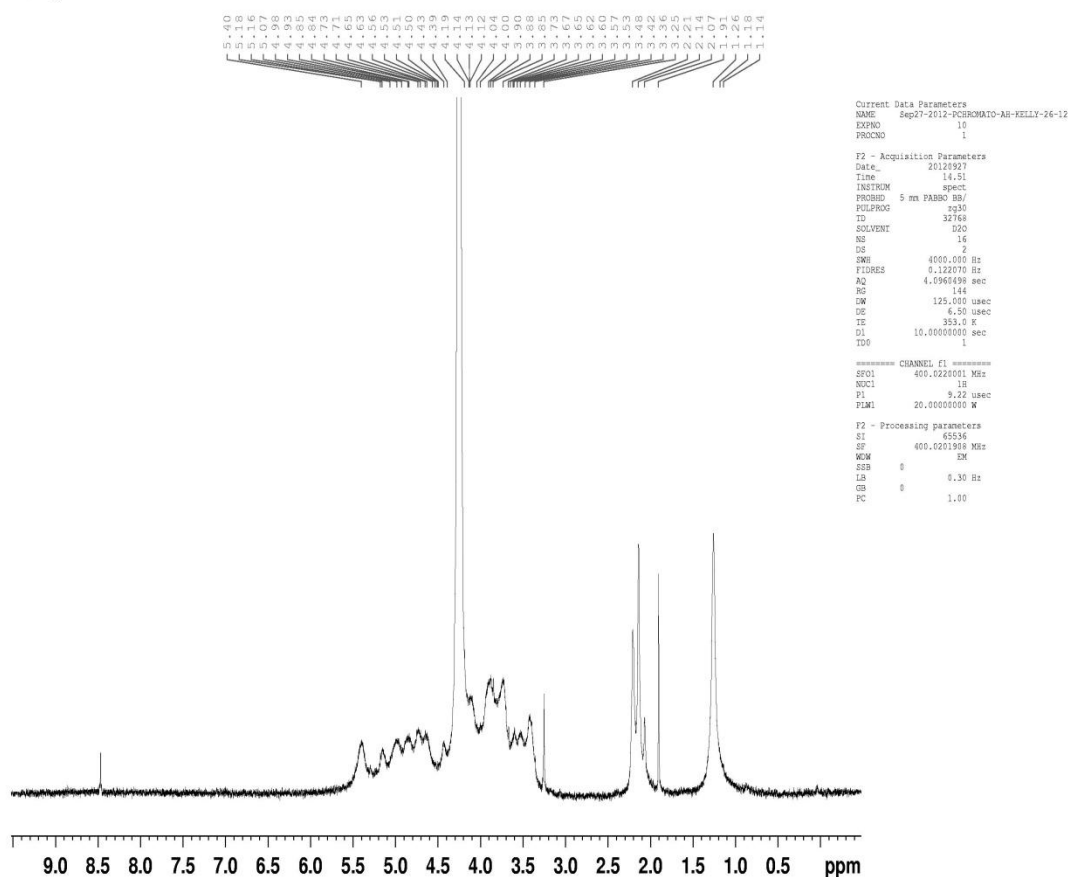
III-3-2-4-) RMN 1D de ^1H et ^{13}C des polysaccharides de taille $\geq 10^4$ Da

La figure 33 montre les spectres des protons 1D, ^1H des polysaccharides (de taille $\geq 10^4$ Da) isolés des extraits des écorces de *T. cordifolia* (33a) et de *B. thermifolia* (33b). Ces spectres sont moins résolus à cause de la présence des groupements acétyls fixés sur les polysaccharides et qui apparaissent entre 1,8 et 2,2 ppm. Ces acétates perturbent la lecture des spectres en créant des inétarctions dans les chaînes polysaccharidiques. Ces spectres RMN obtenus sur ces types de polysaccharides acétylés ne sont généralement pas satisfaisants lorsque l'on souhaite connaître les caractéristiques structurales du polysaccharide principal.



(33a)

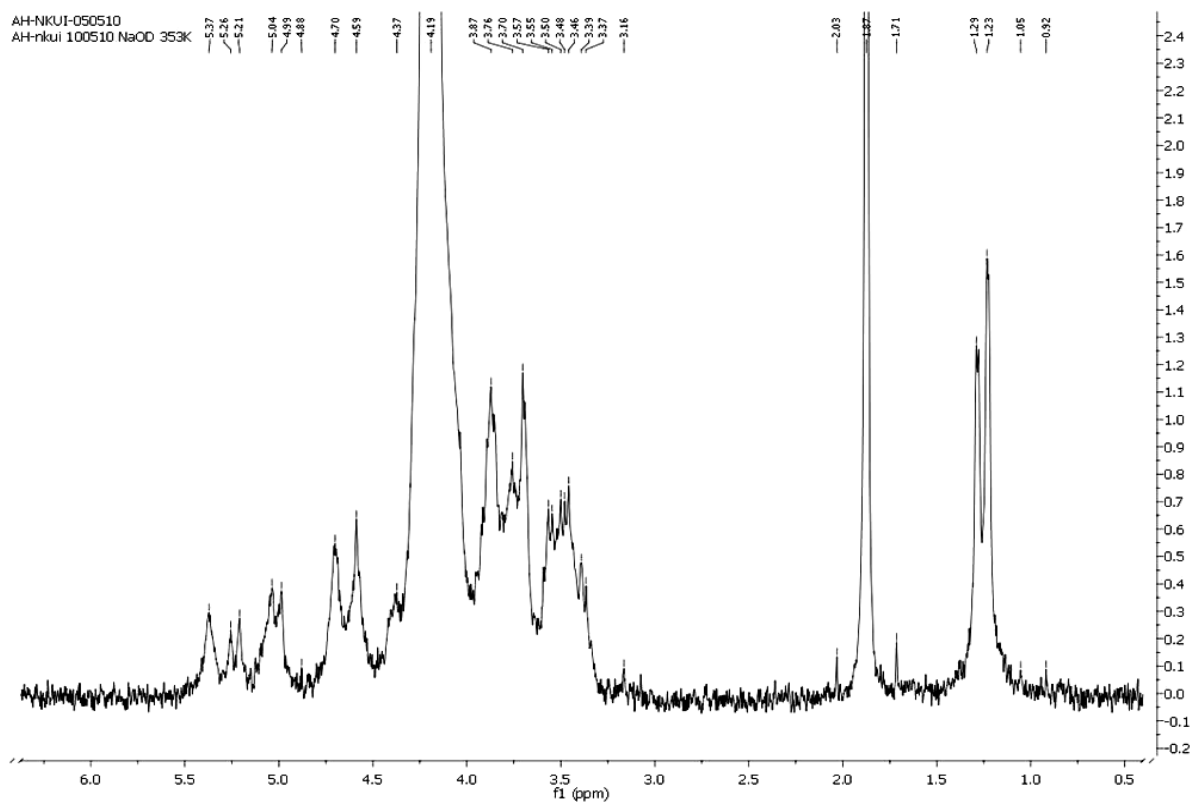
Kelly-2612



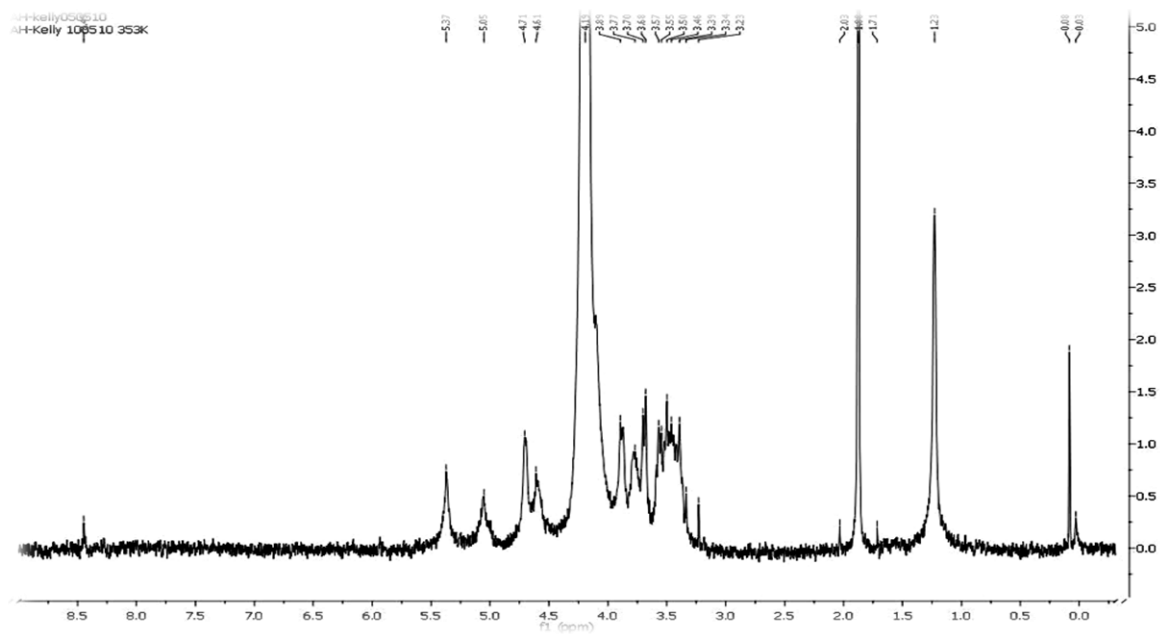
(33b)

Figure 33: Spectre RMN ^1H à 80°C des polysaccharides (de taille $\geq 10^4$ Da) de *T. cordifolia* (33a) de *B. thermifolia* (33b)

A cet égard, la déacétylation des échantillons des polysaccharides par addition de soude (pH 12) dans les tubes RMN a permis d'améliorer les signaux et d'obtenir des spectres (figures 34a et 34b) bien résolus et représentatifs des caractéristiques de ces macromolécules. En effet, les spectres des protons ^1H des polysaccharides isolés des deux écorces montrent un premier signal entre 1 et 1,5ppm caractéristique du déplacement chimique attribué aux protons méthyliques portés par un 6-déoxy glycoside qui est le rhamnose et dont la présence a été montrée dans la composition de ces macromolécules (tableau 8).



(34a)



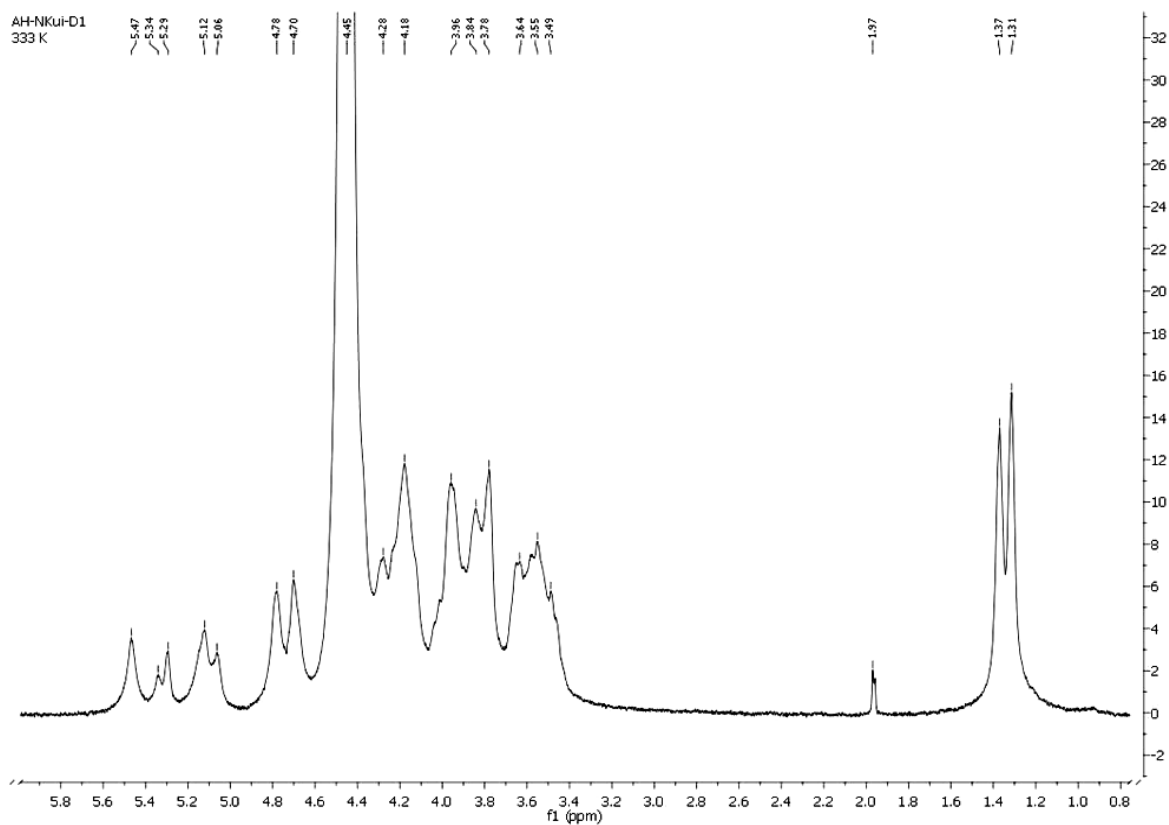
(34b)

Figure 34: Spectre RMN ^1H à 80°C des polysaccharides (de taille $\geq 10^4$ Da) de *T. cordifolia* (34a) de *B. thermifolia* (34b) à pH 12 (soude).

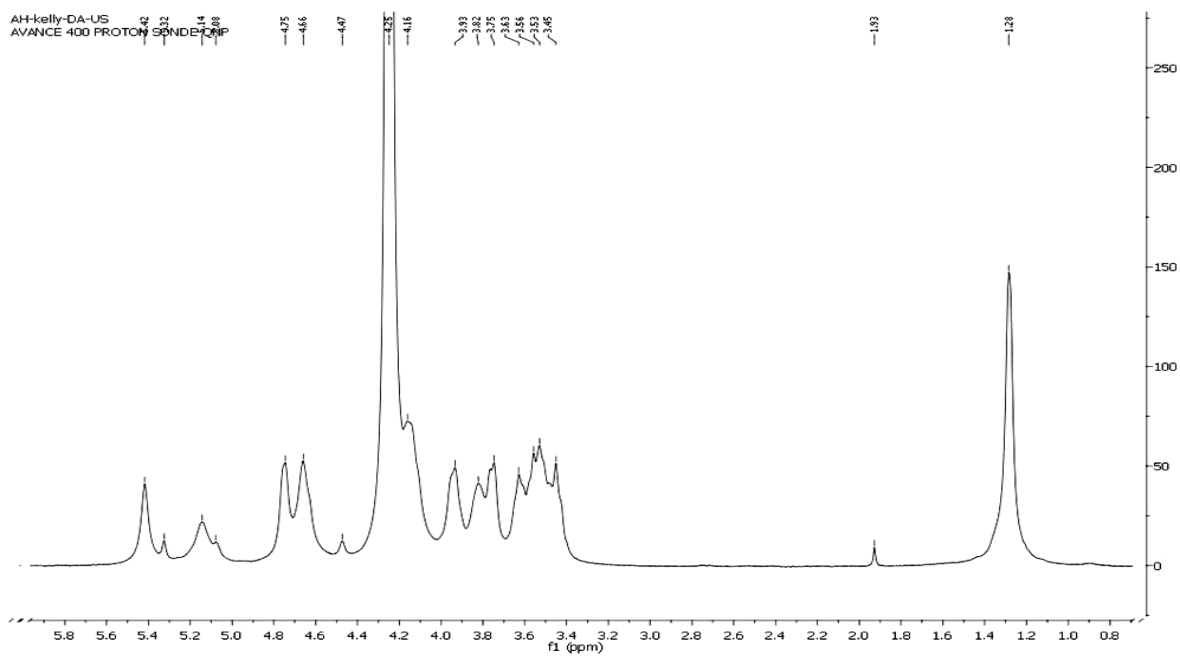
La présence de ce groupement sous forme de deux doublets dans le cas des polysaccharides de *T. cordifolia* indique que le rhamnose est présent dans deux environnements différents, probablement lié à la présence du galactose. Le deuxième signal observé entre 1,7 et 2ppm correspond aux groupements acétyls libérés par l'action de la soude. L'intensité et la surface des pics attribuées aux acétates laissent penser que ces groupements fixés sur les polysaccharides se trouveraient en quantité non négligeable. Entre 3,4 et 4,1ppm apparaissent les pics caractéristiques des protons non anomériques (H_2 à H_6) des entités monosaccharidiques, tandis que ceux observés entre 4,3 et 4,8ppm et entre 4,9 et 5,5ppm appartiennent aux protons anomériques β et α respectivement. Ce résultat indique que les monosaccharides sont liés par des liaisons soit de type β ou bien α .

Dans l'ensemble, on note un rapprochement entre les deux spectres, mais à la petite différence observée sur le spectre de *T. cordifolia* qui résulte de la présence du galactose. Pour une bonne caractérisation de la structure primaire des deux polysaccharides, les solutions déacétylées de ces macromolécules ont été dialysées et la RMN 1H et du ^{13}C de nouveau effectuée a permis d'obtenir les spectres des figures 35(a et b) et 36 (a et b).

Les spectres ^{13}C des polysaccharides déacétylés (figures 36a et 36b) qui donnent une idée sur le squelette carboné de chacun des polysaccharides viennent confirmer ou compléter les résultats observés sur les spectres 1H (figures 34 et 35). Au regard de ces spectres, le premier signal qui apparaît ici entre 15 et 20ppm et attribué au groupement méthyle confirme la présence d'un déoxy sucre qui n'est autre que le rhamnose. Quant aux pics apparaissant dans la zone située entre 62 et 85ppm, ils sont attribués aux carbones non anomériques (C_2 à C_6) tandis que ceux se trouvant dans la région comprise entre 90 et 110ppm correspondent aux carbones anomériques.



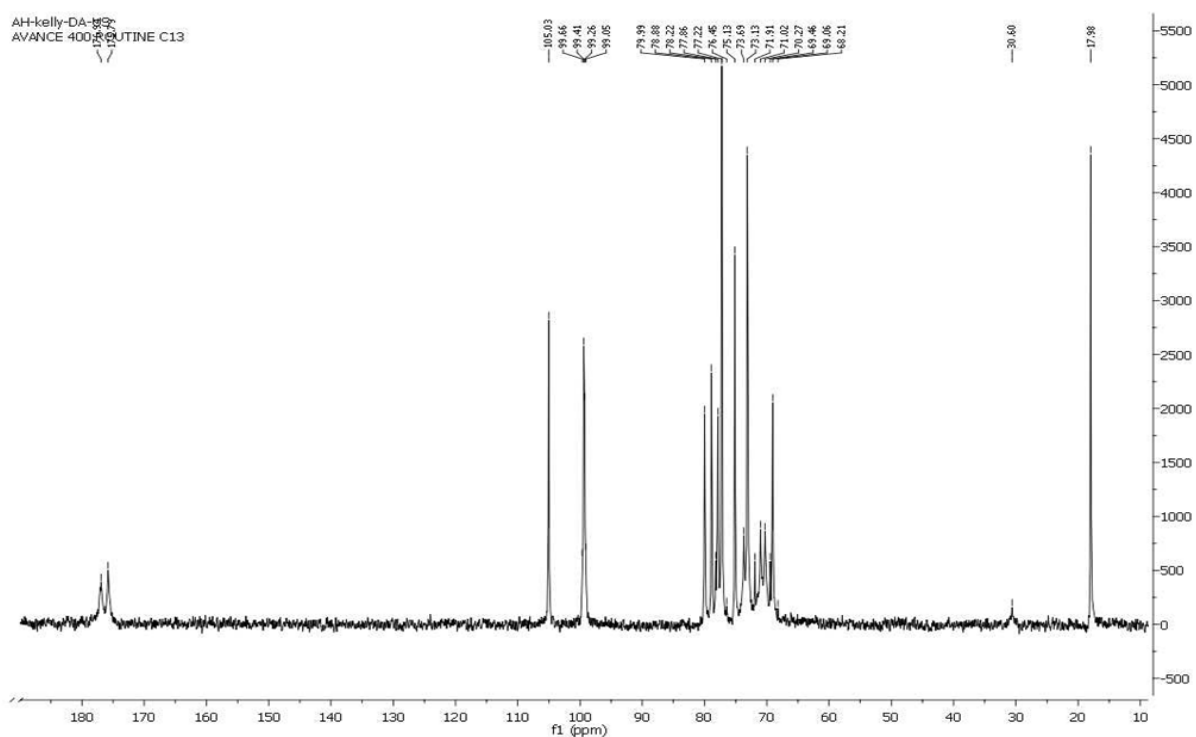
(35a)



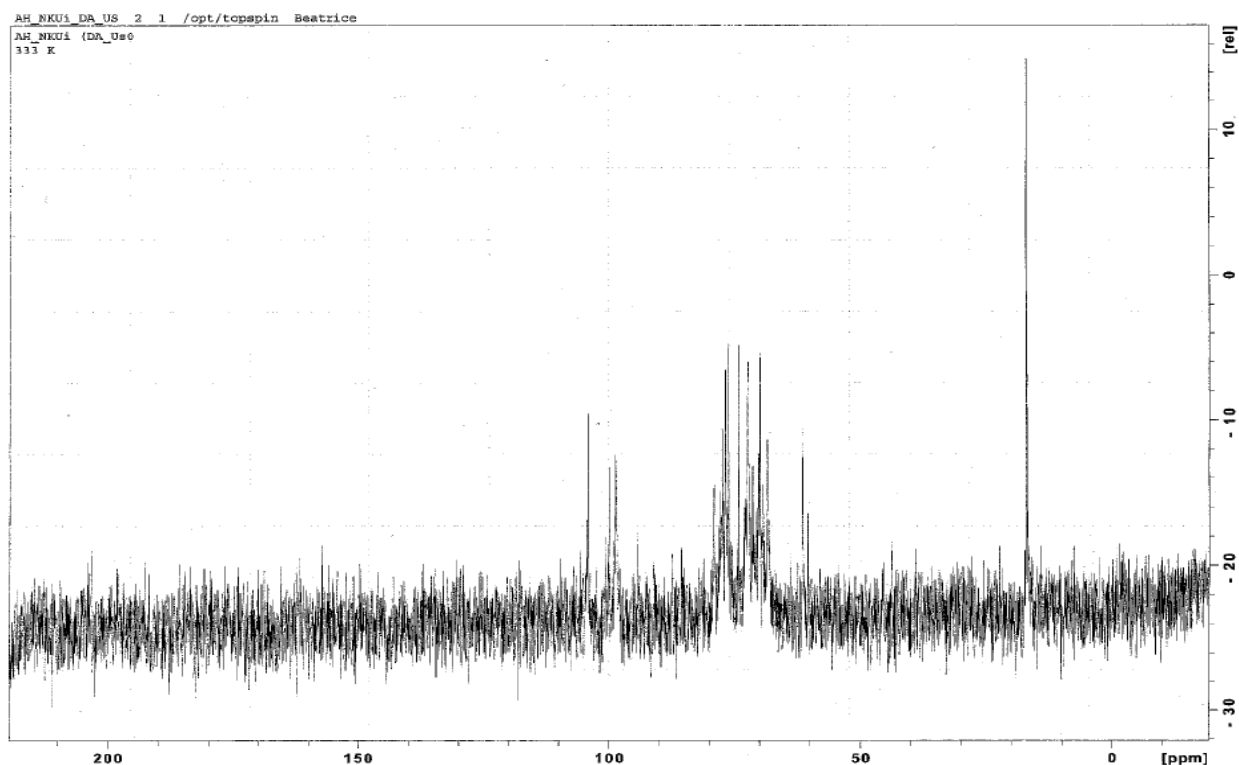
(35b)

Figure 35 : Spectre RMN ^1H à 80°C des polysaccharides déacétylés et dialysé de *T. cordifolia* (35a) et de *B. thermifolia* (35b).

Plus spécifiquement, cette zone peut être divisée en deux sous-zones dans lesquelles les pics des carbones anomériques C₁ en position α sortent entre 95 et 101ppm et ceux des carbones C₁ en β entre 102 et 110ppm. Enfin, le doublet apparaissant plus loin entre 175 et 180ppm attribué aux groupements carboxyls confirme la présence dans la structure des deux polysaccharides des deux monosaccharides acides différents qui ne sont autres que l'acide galacturonique et l'acide glucuronique.



(36a)



(36b)

Figure 36 : Spectre RMN ^{13}C à 80°C des polysaccharides déacétylés de *T. cordifolia* (36a) et de *B. thermifolia* (36b).

A ce stade, la suite de la caractérisation se fera par la comparaison de ces spectres (figures 35 (a et b) et 36 (a et b)) à ceux d'autres polysaccharides dans la littérature et ayant la même composition en monosaccharides. Ici, deux cas se présenteront :

- Si les déplacements chimiques des protons observés sont strictement identiques à ceux des polysaccharides déjà publiés, l'analyse structurale se terminera à ce niveau et par déduction, les polysaccharides de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* auront des structures primaires correspondant à ces derniers.

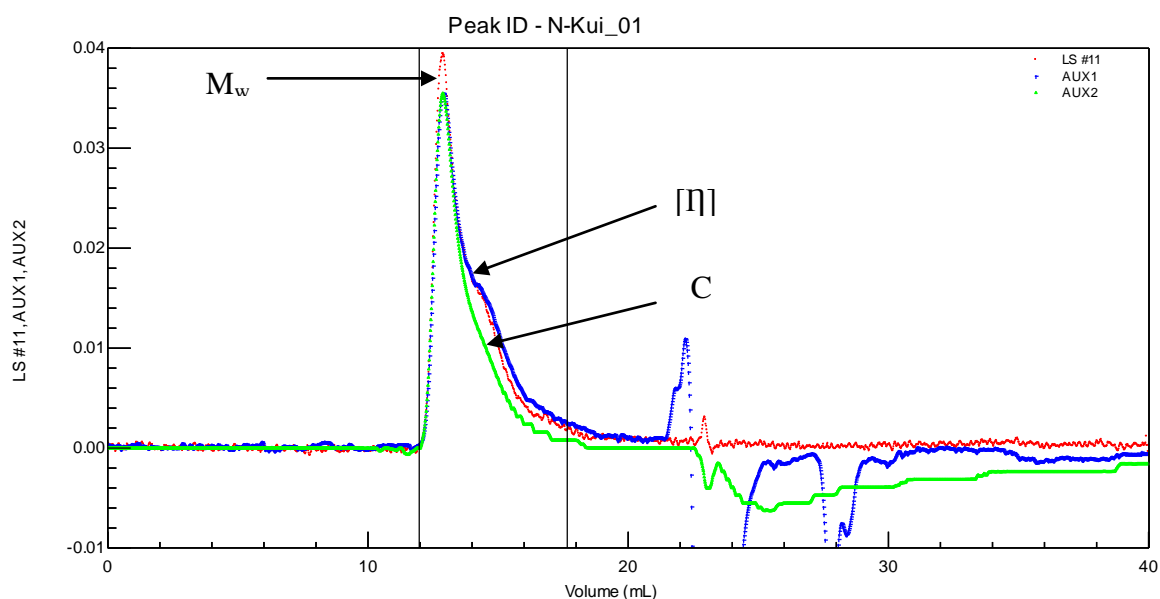
- Par contre, si cette comparaison ne permet pas d'identifier les monosaccharides et leurs liaisons, les analyses RMN seront approfondies par la réalisation des expériences à deux dimensions (RMN 2D), notamment les expériences de COSY (acronyme de COrrélation SpectroscopY) homo - hétéronucléaires et de HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum

Coherence) et HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation) ou de ROESY (Rotating Frame Over Hauser Effect Spectroscop Y).

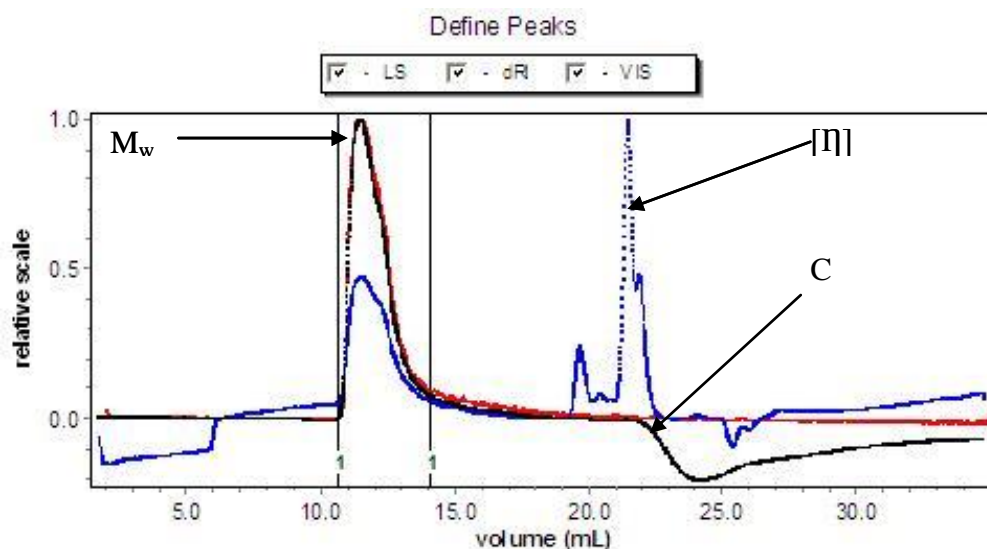
III-3-3-) Caractéristiques physiques des gommages polysaccharidiques

III-3-3-1-) Caractéristiques macromoléculaires des gommages

La figure 37 présente le spectre de distribution des masses moléculaires moyennes en poids (M_w) des polysaccharides de *T. cordifolia* (36a) et *B. thermifolia* (37b) obtenu par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les profils chromatographiques montrent une large et une faible variation de la distribution de la taille moléculaire des polysaccharides extraits respectivement de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*. De même, les caractéristiques macromoléculaires obtenues à travers les signaux des triples détecteurs du chromatographe consignées dans le tableau 10 montrent des valeurs élevées en poids moléculaire moyen, en viscosité intrinsèque et en rayon de giration des polysaccharides de *T. cordifolia* ($4,07 \cdot 10^6$ Da, 184,3 nm et 18,33 dl/g) par rapport à celles de *B. thermifolia* ($1,96 \cdot 10^6$ Da, 100,70 nm et 17,98 dl/g).



(37a)



(37b)

M_w : signal de la distribution du poids moléculaire ; $[\eta]$: signal de la viscosité intrinsèque ;
C : signal de la concentration de l'extrait.

Figure 37 : Spectre de distribution des masses moléculaires moyennes (M_w) et de la viscosité intrinsèque des polysaccharides de *T. cordifolia* (37a) et de *B. thermifolia* (37b).

Par ailleurs, les indices de polymolécularité obtenus confirment les profils chromatographiques et montrent une faible hétérogénéité dans la distribution des masses moléculaires de *T. cordifolia* ($I_p = 1,3$ avec présence de double pics) et une homogénéité ou isomolécularité avec celle de *B. thermifolia* ($I_p = 1,09$). Sur la base de l'équation empirique de Mark Houwink (Eq. 9) qui établit une relation entre le poids moléculaire (M_w) d'un polymère et sa viscosité intrinsèque, Morris (1990a), propose une classification de la taille des polymères en fonction de la viscosité intrinsèque et indique que les viscosités intrinsèques comprises entre 5 et 25 dl/g correspondent aux polysaccharides de haut poids moléculaire. Dès lors, au regard de nos résultats, toutes les gommés polysaccharides des écorces échantillonnées entrent dans cette gamme et sont considérées comme des polysaccharides à haut poids moléculaire. La différence des profils d'élution des deux gommés, indicatrice de la différence de leur taille moléculaire, est également et probablement le reflet d'une différence

dans la structure de ces polysaccharides et par conséquent une différence au niveau de leurs propriétés rhéologiques.

Tableau 10 : Caractéristiques macromoléculaires des gommages de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* en solution aqueuse.

Caractéristiques macromoléculaires	<i>T. cordifolia</i>	<i>B. thermifolia</i>
Masse moléculaire en poids (Da)	4,07 x 10 ⁶	1,96 x 10 ⁶
Masse moléculaire en nombre (Da)	3,05 x 10 ⁶	1,68 x 10 ⁶
Indice de polymolécularité (Ip)	1,30	1,16
Viscosité intrinsèque [η] (dl/g)	18,33	16,98
Rayon de giration (nm)	184,30	100,70

III-3-3-2-) Propriétés rhéologiques des extraits de gommages

- Comportement en écoulement à l'état stationnaire

Sur les courbes des figures 38 et 39 sont portées l'évolution des viscosités et des contraintes en fonction du gradient de vitesse des extraits des gommages *T. cordifolia* (38a et 38b) et de *B. thermifolia* (39a et 39b) obtenues suivant la méthodologie décrite aux paragraphes II-2-5 et III-2-4-2. L'ensemble des extraits montrent une rhéofluidification (i.e. : diminution de la viscosité lorsque le gradient de vitesse augmente). Ce comportement est confirmé sur les courbes de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour les deux gommages et ce pour l'ensemble des extraits. Les courbes de viscosité (figure 38a) de la gomme *T. cordifolia* montrent un plateau Newtonien, fortement marqué, à faibles gradients de vitesse pour les extraits plus concentrés. A forts gradients de vitesse, avant l'apparition des instabilités d'écoulement, un second plateau Newtonien est visible. Sur les courbes de viscosité de la gomme *B. thermifolia* seul un plateau timide de viscosité est visible aux très fortes concentrations (extraits 1 & 2) suivi ensuite d'une rhéofluidification mais cette fois ci

sans second plateau Newtonien. Une autre différence importante entre ces deux gommes est la valeur des viscosités du premier plateau Newtonien qui est dix fois plus faible pour *B. thermifolia* que pour *T. cordifolia*.

Le comportement rhéofluidifiant des gommes en solution, selon Barnes et *al.*(1989), Schramm (2000), Brummer et *al* (2003) et Sittikijyothin et *al*, (2005), s'explique, au niveau moléculaire, par le fait qu'aux faibles gradients de vitesse, c'est-à-dire au niveau du 1^{er} plateau newtonien, tous les polysaccharides présentent un ordre interne irrégulier caractérisé par leurs enchevêtrements et chevauchements qui provoquent une résistance interne importante à l'écoulement, donc une viscosité élevée. Cette viscosité est constante tant que le temps de relaxation des gommes est plus petit que le temps de sollicitation qui est égal à l'inverse du gradient de vitesse. Au fur et à mesure que le gradient de vitesse augmente, les polysaccharides en solution s'orientent dans le sens de l'écoulement, ils ne peuvent plus se relaxer complètement. Par contre cela leur confère un meilleur glissement entre eux et donc une diminution de la viscosité de la solution.

Aux gradients de vitesse élevés, les extraits les moins concentrés (extraits 3 à 5) montrent un deuxième plateau qui s'explique par le fait que les molécules s'organisent suivant une direction unique permettant de minimiser leurs interactions mutuelles et donc le transfert de quantité de mouvement directement relié à la viscosité. Contrairement à ce que l'on peut parfois lire dans la littérature, la présence du premier plateau Newtonien n'implique pas absolument ou évidemment la présence d'un seuil d'écoulement (Mascosko, 1994 ; Alistair, 1995).

En ce qui concerne les courbes de la contrainte en fonction du gradient de vitesse (figure 38b), pour les plus fortes concentrations de *T. cordifolia*, un seuil d'écoulement semble être présent. Ce dernier est une fonction décroissante de la concentration. D'après les courbes de la figure 38b, on peut estimer très grossièrement les contraintes seuils à 2Pa pour

0,82g/l, 0,2Pa pour 0,57g/l et 0,02Pa pour 0,12g/l. Dans ce cas précis de détermination de la valeur de contrainte seuil, la diminution de cette valeur seuil est normale car au fur et à mesure que la concentration diminue l'enchevêtrement des polysaccharides est plus ténue, les interactions inter-chaines diminuent aussi, ce qui a pour effet de diminuer la résistance à l'écoulement de la solution (Steffe, 1996). Pour le cas de *B. thermifolia*, il est clair qu'aucun seuil d'écoulement n'existe, les solutions sont simplement rhéofluidifiantes.

La méthode de détermination des valeurs de contrainte seuil des solutions réofluidifiantes est généralement très délicate dans la mesure où elle varie selon que les solutions présentent un comportement thixotrope (solution dont leurs comportements dépendent de leurs histoires de cisaillement) ou non. C'est pourquoi, avant de chercher à déterminer la valeur de la contrainte seuil des extraits, la mise en évidence de ce comportement dans ces solutions a été effectuée au préalable. En effet, une rampe croissante et décroissante en couples a été appliquée aux extraits (figure 40) et la figure 41 montre les réponses de ces extraits suite à cette sollicitation mécanique. Pour chacun des extraits la réponse identique obtenue, c'est-à-dire la superposition entre la courbe de la rampe croissante et celle de la rampe décroissante en couples, indique que les extraits des gommes de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* ne sont pas thixotropes ou éventuellement très légères.

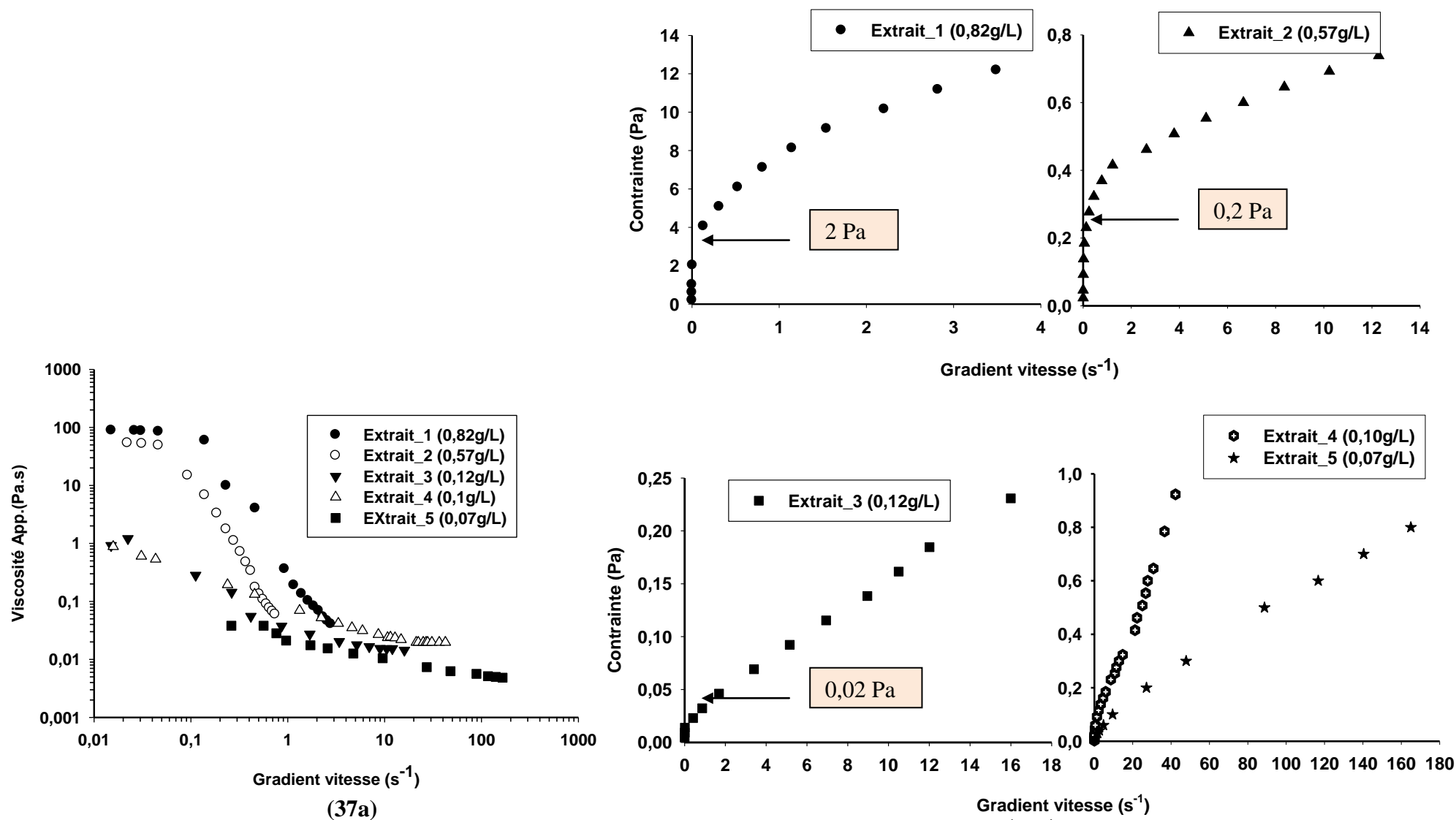
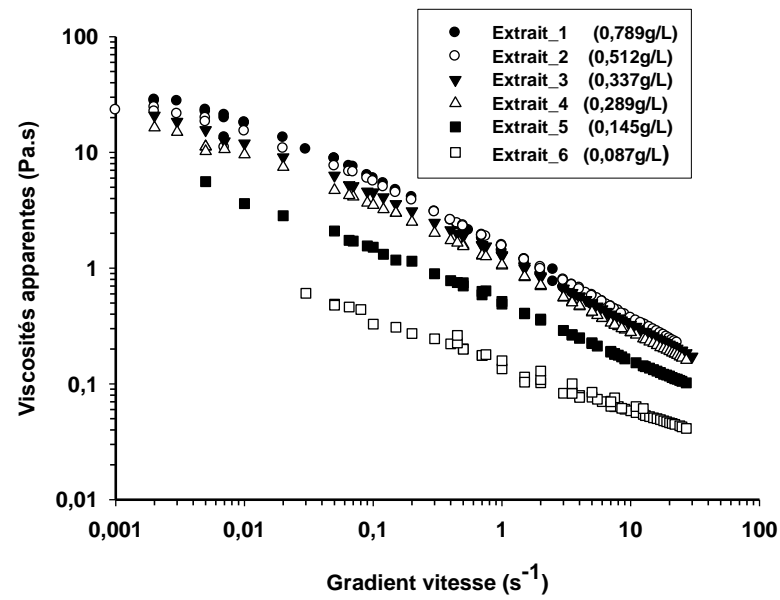
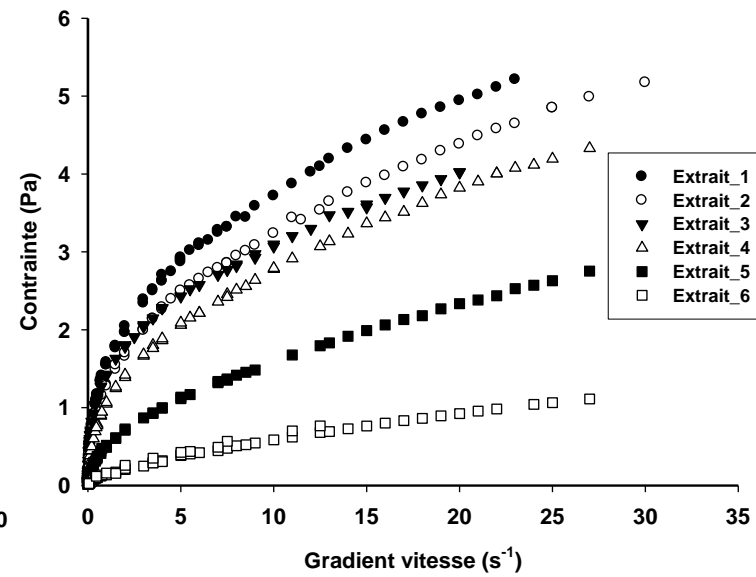


Figure 38 : Courbes de viscosités apparentes (38a) et d'écoulement (38b) des extraits aqueux de *T. cordifolia*



(38a)



(38b)

Figure 39: Courbes de viscosités apparentes (39a) et d'écoulement (39b) des extraits aqueux de *B. thermifolia*

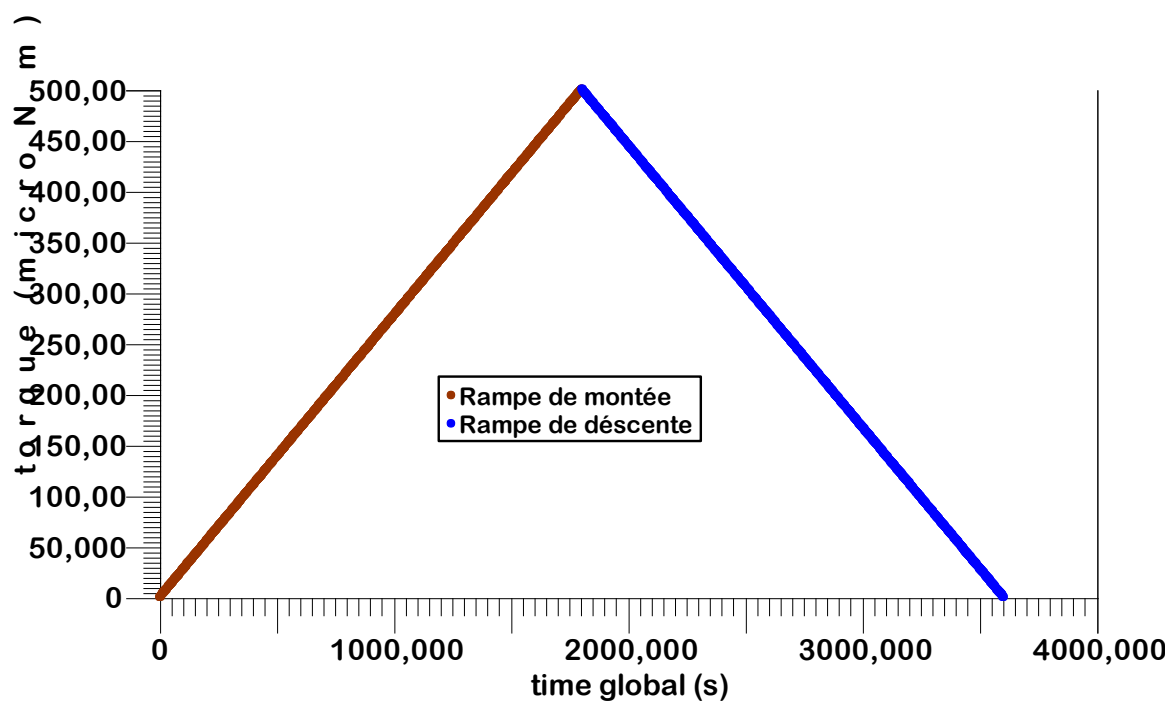
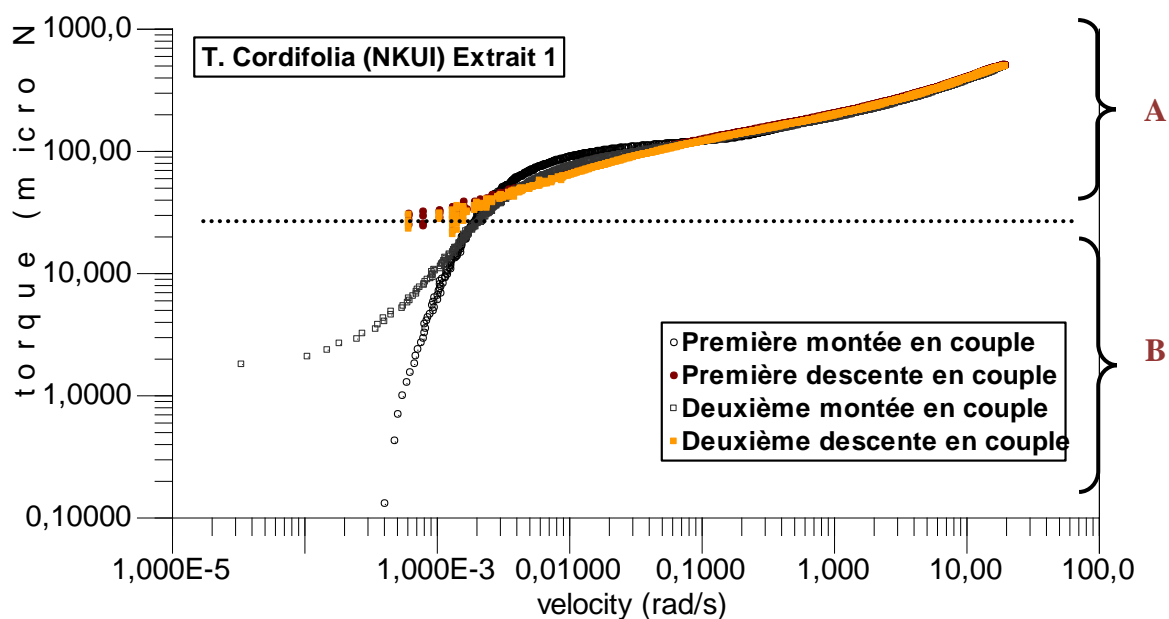
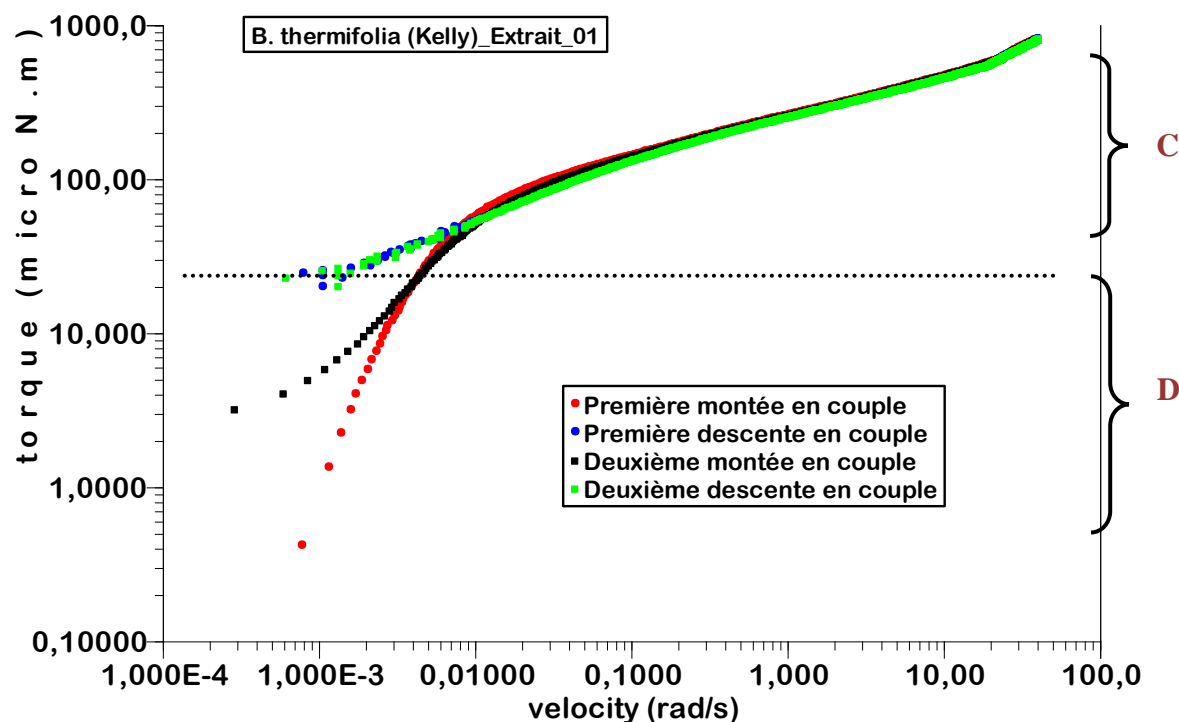


Figure 40 : Principe des expériences de balayage et de rampe croissante et décroissante en couples appliquées aux extraits de gommés de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*



A : état liquide de l'extrait ; **B** : état solide (élastique) de l'extrait

41(a)



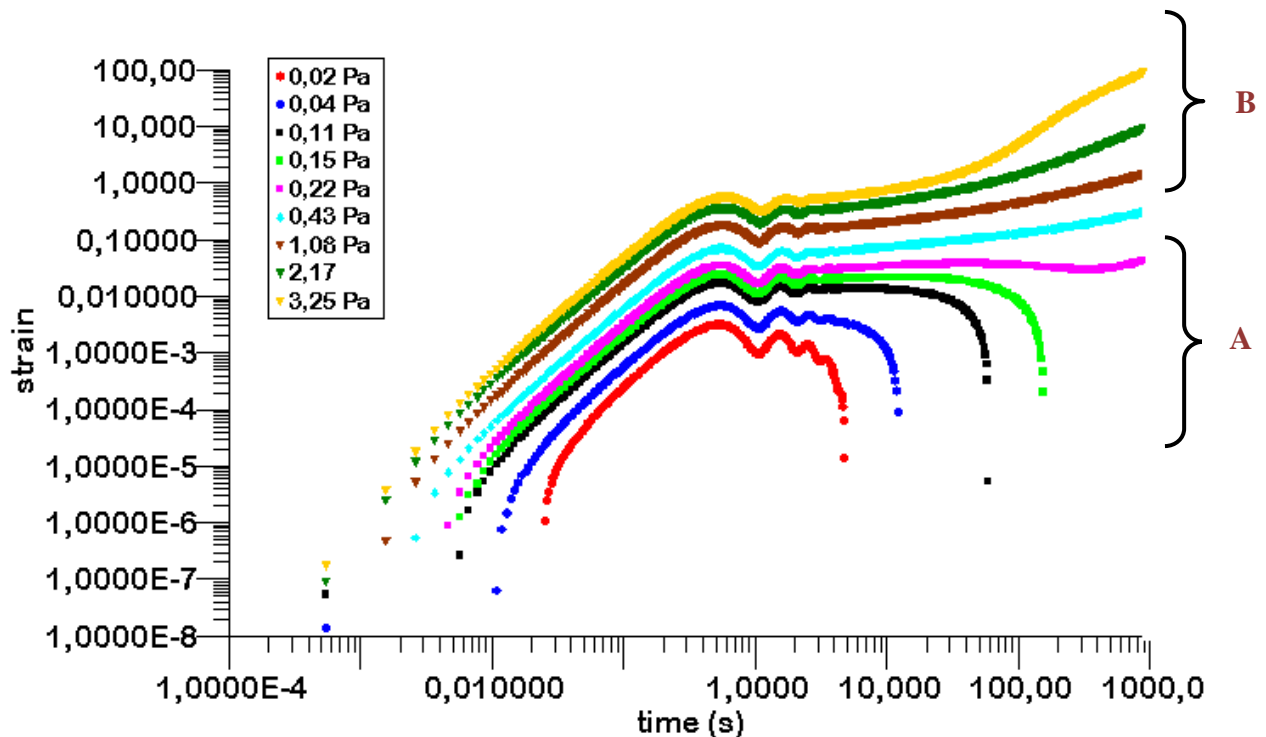
C : état liquide de l'extrait ; **D** : état solide (élastique) de l'extrait

41(b)

Figure 41 : Evolution du couple de cisaillement en fonction de la vitesse angulaire obtenue après application d'une rampe croissant et décroissant en couples aux extraits 1 de *T. cordifolia* (40a ; $C=0,82\text{g/l}$) et de *B. thermifolia* (40b ; $C=0,78\text{g/l}$) des écorces séchées à 45°C .

Les extraits de gommes de *T. cordifolia* n'étant pas des fluides thixotropes, les expériences de rampes croissantes et décroissantes en contraintes et de fluage-recouvrance ont été des méthodes qui ont semblé convenables pour caractériser ces fluides, mettre en évidence la présence d'un seuil de contrainte (pour confirmer la déclaration faite sur la figure 38b) et déterminer la valeur de cette contrainte. Les courbes des figures 41a et 42 obtenues respectivement suivant une rampe de contraintes (couples) croissantes et une série de fluage-recouvrance montrent deux phases qui indiquent deux régimes de comportements : le régime solide et le régime liquide (écoulement). Selon Coussot et Ancey (1999) et Auffret et *al.*, (2009), généralement, les solutions dont les courbes de déformation en fonction en fonction

du temps (figure 41) présentent ce type d'allure sont considérées comme des fluides à seuil de contrainte.



A : état solide (élastique) de l'extrait; **B** : état liquide de l'extrait

Figure 42 : Déformations en fonction du temps issus d'expériences de fluage-recouvrance de l'extrait 1 ($C=0,77\text{g/l}$) des écorces de *T. cordifolia* séchées à 50°C .

De même, quant à la figure 41, selon Ovarlez (2011), la première partie (zone A) de la courbe peut s'expliquer par le fait que pendant la 1^{ère} phase ou rampe, la contrainte (couple) augmente tout d'abord très peu linéairement avec le gradient de vitesse (vitesse angulaire). Ceci indique que l'écoulement est très ralenti (taux de cisaillement presque constant) parce que la série de contraintes σ_i appliquée est inférieure à la contrainte seuil σ_s : ($\sigma_i < \sigma_s$): la solution se comporte comme un solide et a un comportement élastique. Au fur et à mesure que la contrainte augmente et dépasse la contrainte seuil ($\sigma_i > \sigma_s$), l'extrait passe en régime liquide et atteint un écoulement stationnaire (zone B). La zone de transition entre le régime solide et le régime liquide représente la plage de contrainte seuil.

Dans ce travail de thèse, cette zone a été exploitée pour déterminer la valeur de cette grandeur seuil. Pour cette détermination, en utilisant la méthode de Pignon et *al.*, 1998, la courbe d'écoulement obtenue suivant une rampe logarithmique de contraintes décroissantes (figure 43) a été représentée. En effet, dans cette rampe, au fur et à mesure que la contrainte appliquée diminue, le gradient de vitesse diminue. A proximité de la contrainte seuil, le fluide devient « solide » et le rotor du rhéomètre ne tourne plus car il a un comportement de solide élastique soumis à des contraintes (ie loi de Hooke). La dispersion des points s'explique par le fait que le « nouveau » solide élastique et visqueux est soumis à de petits sauts de contraintes autour de sa contrainte seuil : c'est une zone transitoire. A ce moment, l'équilibre sous contrainte n'est pas atteint mais il est proche.

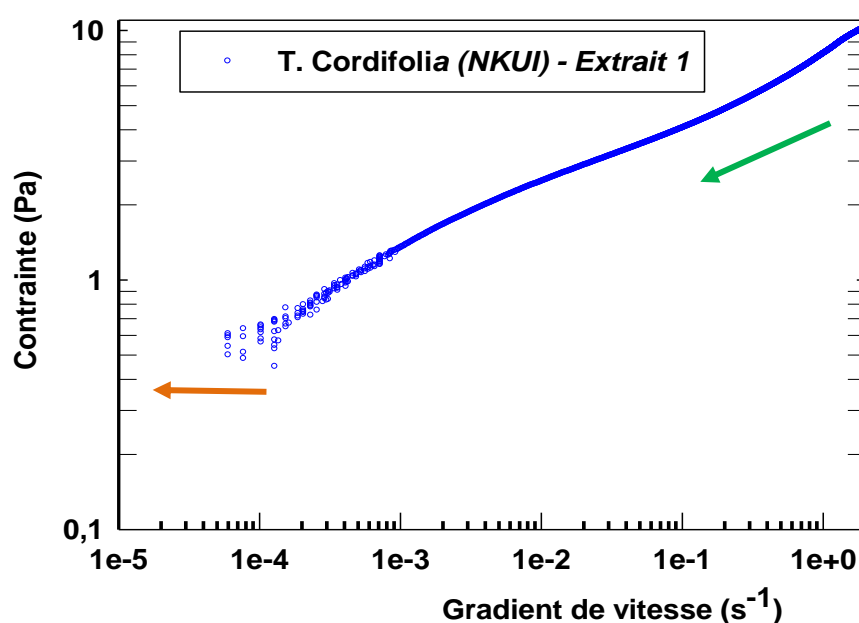


Figure 42 : Courbes d'écoulement de l'extrait 1 de *T. cordifolia* ($C=0,82\text{g/l}$) obtenue suivant une rampe décroissante en contraintes.

La valeur la plus basse de la contrainte est interprétée en terme de valeur apparente de contrainte seuil. Elle se situe entre 0,45 et 0,50Pa pour l'extrait 1 de *T. cordifolia* ($C=0,82\text{g/l}$). Par ailleurs, les courbes montrant l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement (figure 43) ont été également représentées et exploitées pour cette détermination

du seuil. Les valeurs de contrainte obtenues ont permis de confirmer celle obtenue par la courbe d'écoulement (figure 41).

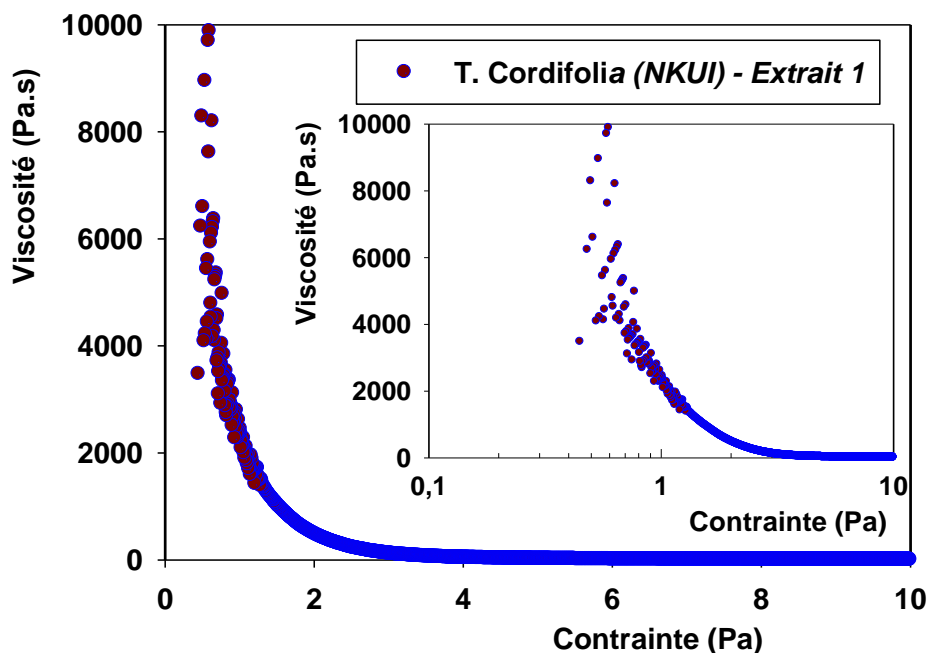


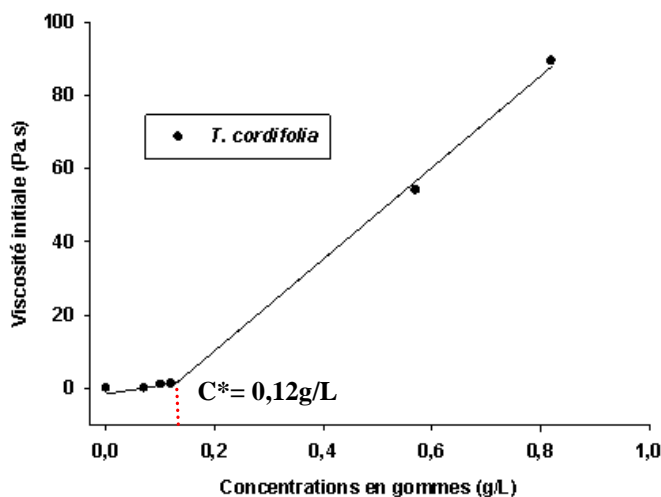
Figure 44 : Evolution de la viscosité de l'extrait 1 de *T. cordifolia* ($C=0,82\text{g/l}$) en fonction de la rampe décroissante en contraintes.

L'ensemble des comportements observés, la rhéofluidification et parfois la présence d'un seuil d'écoulement, sur les extraits des deux écorces est aussi présente sur la majorité des gommes industrielles telles que les gommes karaya, kondagogu (Alistair 1995), xanthane (Yaseen *et al.*, 2005; Xiaojuan *et al.*, 2006), les galactomannanes (Yaseen *et al.*, 2005; Dakia *et al.*, 2010) et à celui de quelques gommes non conventionnelles à l'instar des gommes de *Hibiscus esculentus* (gombo), *Irvingia gabonensis* (noyau de mangue sauvage) et *Belschmiedia sp.* (khan) (Ndjouenkeu *et al.*, 1995, 1996), ainsi que de la gomme de *Corchorus olitorius* (Yamazaki *et al.*, 2009).

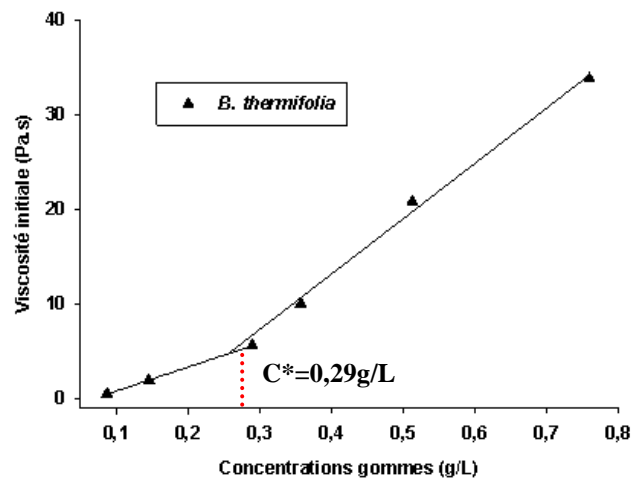
Par ailleurs, les écarts relatifs observés entre les courbes de viscosité et entre les courbes d'écoulement traduisent l'existence d'une relation entre la viscosité des extraits et la

concentration en gommés. La figure 44 montre l'influence de la concentration en gommés sur la viscosité à gradient de vitesse très faible ou nul (η_0) des extraits obtenus par une infusion maximale des écorces (Paragraphe III-2-2). Pour les faibles concentrations en gommés, la viscosité initiale augmente linéairement avec la concentration (pente= 1,34 et $R^2= 99$). Pour des concentrations élevées, la pente change brusquement pour atteindre des valeurs élevées (pente = 10,09 et $R^2 = 97$). La valeur approchée du changement de pente est nommée concentration de recouvrement, elle est notée : C^* . Elle indique le passage du régime dilué au régime semi-dilué (Lin et Huang, 1993). Elle est marquée par une augmentation significative de la viscosité des extraits. Cette augmentation brusque de la viscosité des extraits s'explique sur le plan moléculaire selon Morris (1990) cité par Ndjouenkeu et *al.*, (1996) et Xiaojuan et *al.*, (2006) par des enchevêtrements et chevauchements entre les polysaccharides. Ce comportement est prévu théoriquement par les modèles de De gennes (1975), Doi et Edwards (1986) et Des Cloizeaux (1975). Les valeurs de la concentration de recouvrement de *B. thermifolia* (0,12g/L) et de *T. cordifolia* (0,30g/L) sont comprises dans l'intervalle des valeurs de 0,1 à 0,3g/L en accord avec les valeurs classiquement observées dans les solutions des hydrocolloïdes à chaînes macromoléculaires enroulées en hélices désordonnées (i.e. : random coil) (Morris et *al.*, 1981). La conformation en hélice désordonnés est plus fréquemment rencontrée dans les hydrocolloïdes ayant un haut poids moléculaire.

La différence observée sur le plan rhéologique entre les extraits des deux écorces résulte dans l'ensemble de la différence de composition, de la teneur en monosaccharides, de la structure et des masse moléculaires des polysaccharides extraits telles qu'observées tout au long de ce chapitre.



(45a)



(45b)

Figure 45 : Influence de la concentration sur la viscosité des extraits de 1 à 6 de gommes de *T. cordifolia* (45a) et *B. thermifolia* (45b) à température ambiante ($T=22^{\circ}\text{C}$). Les écorces ayant servies aux solutions ont été séchées à 45°C .

Comportement des extraits de gommes en régime dynamique

La figure 46 présente l'évolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') de l'extrait 1 ($C=0,82\text{g/l}$) de la gomme de *T. cordifolia* en fonction de la déformation pour les fréquences angulaires de 0,1 ; 1 et 10 rad/s. Pour des faibles amplitudes de déformations c'est-à-dire entre 0,001 et 1%, et pour toutes fréquences de mesures testées à 21°C (0,1 ; 1 et 10rad/s), G' et G'' sont quasi-constants. Ceci correspond à un domaine de viscoélasticité linéaire de ces extraits de gommes qui s'interprète en termes d'aptitude de ces polysaccharides à se déformer sans toutefois modifier leurs structures microscopiques. Au-delà de la gamme des valeurs de déformation limite, les courbes de G' et G'' perdent l'indépendance en fréquence progressivement, le fluide est alors sollicité dans son domaine non-linéaire. Cependant, il faut noter que la dispersion de quelques points observés pour les courbes sont à attribuées au mode d'acquisition et de calculs ou au faibles couples du matériau sur le capteur du rhéomètre.

Au regard de la figure 46, nous noterons que pour caractériser ces extraits dans le domaine linéaire, il est indispensable d'imposer une déformation d'amplitude inférieure à 1% pour des fréquences comprises entre 0,1 et 10 rad/s. Un bornage similaire a été fait sur *B. Thermifolia* avec une observation méticuleuse des sinusoïdes imposées et mesurées au cours des essais afin de vérifier la linéarité de réponse du matériau. *B. Thermifolia* montre un domaine linéaire légèrement plus large que *T. cordifolia*.

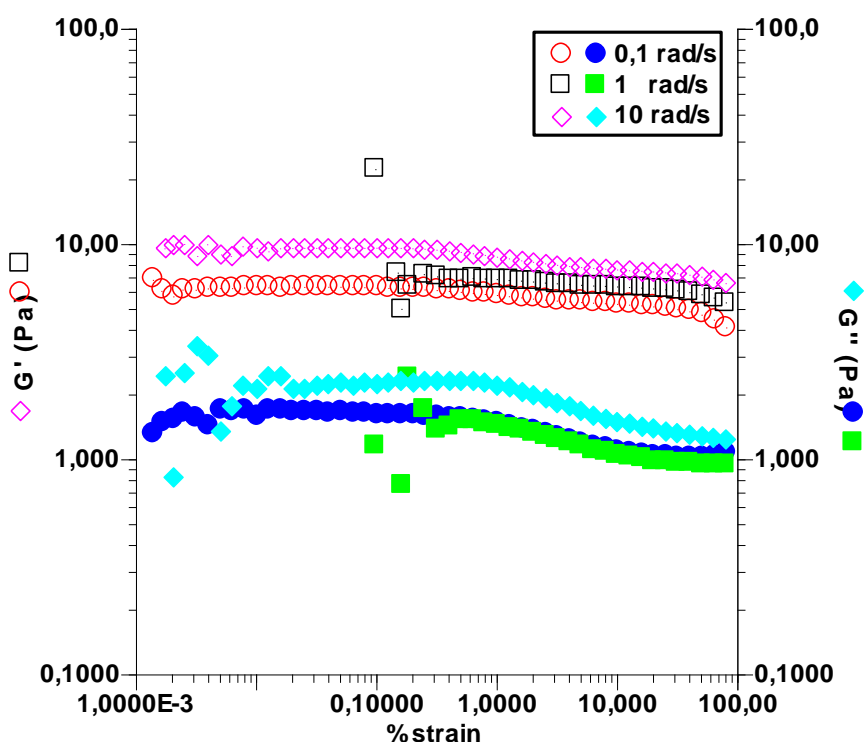
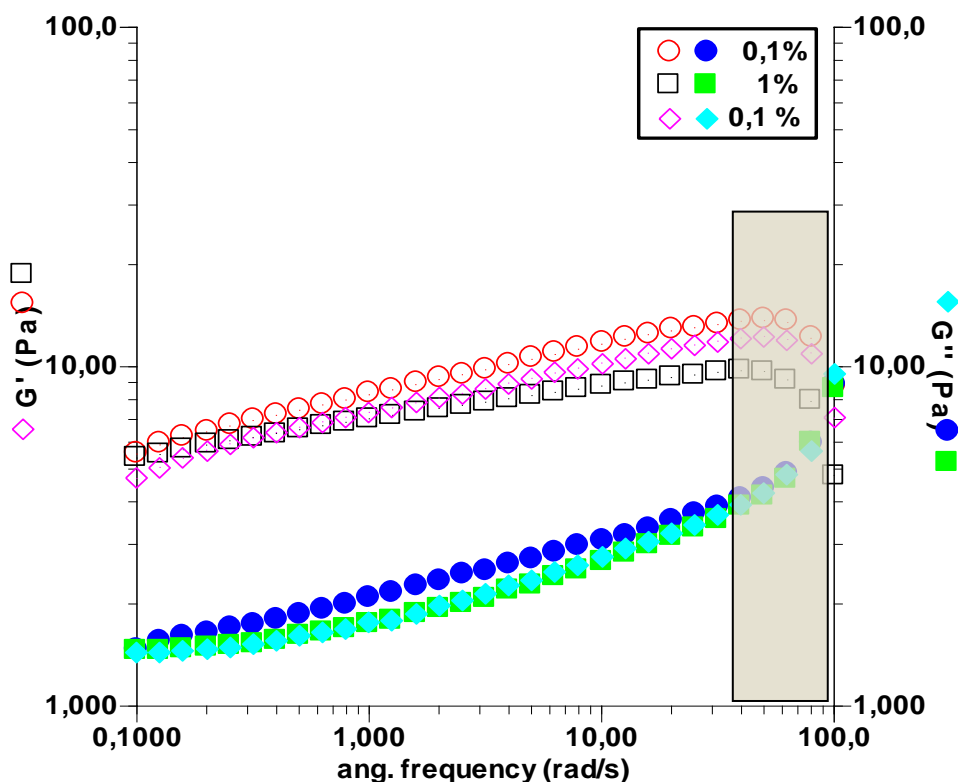


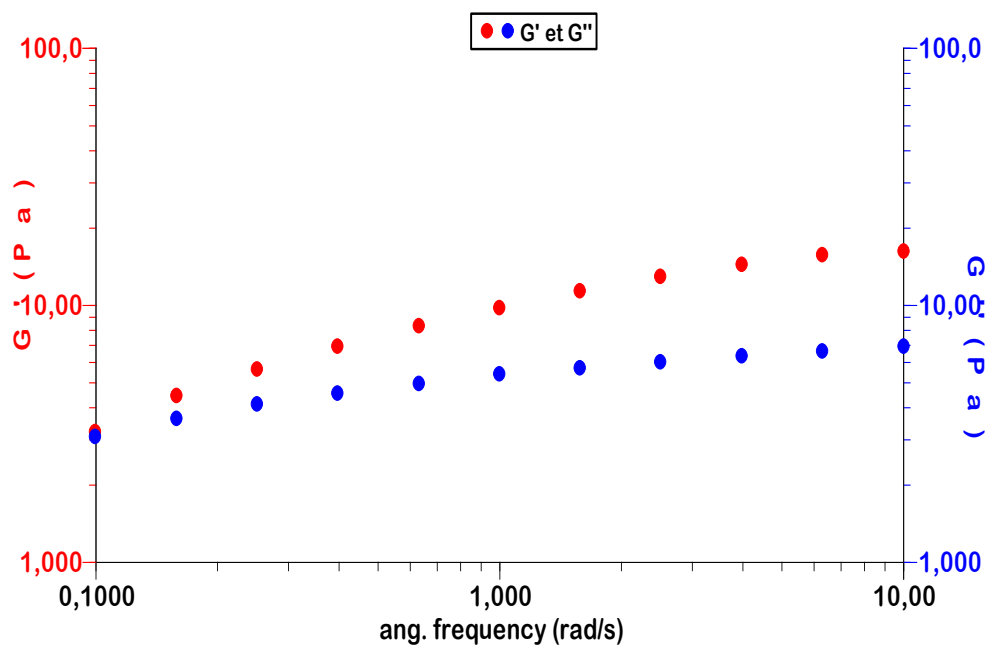
Figure 46 : Evolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la déformation pour les fréquences angulaires de 0,1 ; 1 et 10 rad/s pour l'extrait 1 de *T. cordifolia* ($C=0,82\text{g/l}$).

Dans le domaine linéaire mis en évidence au paragraphe précédent, un balayage en fréquences angulaires comprise entre 0,1 et 100 rad/s a été imposé aux extraits de gommes. Les figures 47a et 47b montrent l'évolution des modules élastiques et visqueux des extraits à 21°C des extraits 1 des deux plantes pour des déformations de 0,1% et 1%. D'après ces figures, nous remarquons que pour le cas de l'extrait 1 de *T. cordifolia* (figure 47a) G' et G'' sont quasi-parallèles ($n \sim 0,17$) pour la gamme des fréquences comprise entre 0,1 et 10 rad/s.

De plus G' est trois fois supérieur G'' . Selon Winther et Chambon (1987) et Rinaudo, (2001), les solutions de biopolymères ayant des rapports de G'/G'' supérieurs à 3 et avec des indices de consistance qui tendent vers zéro sont considérées comme gels. Ce critère confère à l'extrait de *T. cordifolia* un comportement viscoélastique de type gel élastique. Par contre, dans le cas de *B. thermifolia* le point de croisement observé entre les deux courbes au début de la mesure (c'est-à-dire à 0,1rad/s) pour lequel $G'=G''$ suscite des interrogations sur le comportement de l'extrait en dessous de cette fréquence. Il serait nécessaire d'effectuer des mesures oscillatoires complémentaires pour des fréquences encore plus basses pour mieux connaître ce produit. Néanmoins, sur la base de ces résultats et sous réserve de leurs vérifications, on s'attend à avoir $G' < G''$ pour des fréquences inférieures à 0,1 rad/s puis comme le montre la figure 46b le module élastique G' devient plus grand que le module visqueux G'' . Ce résultat montre un comportement de fluide visqueux et élastique qui clairement n'est pas un gel.



(47a)



(47b)

Figure 47 : Evolution des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence angulaire à 1% de déformation pour les extraits 1 de gommes de *T. cordifolia* (47a) et de *B. thermifolia* (47b).

Comparaison des caractéristiques rhéologiques des extraits avec quelques gommes industrielles

Le tableau 11 montre quelques caractéristiques rhéologiques des extraits de gommes de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* en comparaison aux gommes utilisées à l'échelle industrielle. Il faut signaler que les résultats consignés dans ce tableau ont été obtenus avec des rhéomètres différents voir même des procédures de mesures légèrement différentes, ce qui pourrait aboutir à l'obtention d'écarts dans les résultats qui restent toutefois acceptables. Pour une bonne comparaison, les échantillons de gommes doivent être préparés à la même concentration et dans les mêmes conditions avec de mesures. Cependant, il ressort des similitudes très marquées entre les propriétés rhéologiques des extraits de gommes de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* et celles des gommes utilisées à l'échelle industrielle. En particulier, il s'agit des comportements rhéofluidifiants et viscoélastiques, de la présence d'un

seuil de contrainte et de l'absence de thixotropie. Ces caractéristiques sont aussi généralement rencontrées dans la majorité des gommes. A concentrations égales (0,8 à 1g/L) et à gradient de vitesse nulle la viscosité des extraits de gommes des deux plantes est au moins cinquante fois supérieure à celles de certaines gommes dites industrielles notamment le xanthane (0,2 – 0,3 Pa.s), la gomme arabique (0,03 Pa.s), le guar (0,5 -0,6 Pa.s), le caroube et le karaya (1 – 1,3 Pa.s). De plus, pour des gradients de vitesse de cisaillement autour de 10s^{-1} la diminution de la viscosité s'évalue entre 10 et 20% pour les gommes industrielles citées, et à 95 et 99% pour *B. thermifolia* et *T. cordifolia* respectivement. Ce résultat indique le comportement très rhéofluidifiant des extraits, accompagné d'un caractère gélifiant pour *T. cordifolia*.

Tableau 11: Caractéristiques rhéologiques des extraits de gommes de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* en comparaison aux gommes utilisées à l'échelle industrielle (* Xanthane Ketrol mesuré avec des gradients de vitesse extrêmement faibles $\sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$).

Gommes	C (g/L)	η_0 (Pa.s)	η ($\dot{\gamma}$) (Pa.s)	Contrainte Seuil (Pa)	Comportement	références
Keltrol - xanthane	5,5	~ 100			Rhéofluidifiant	Rodd et <i>al.</i> , 2000
Xanthane	1	$\sim 0,2 - 0,3$	$\approx 0,07 - 0,08 (10 \text{ s}^{-1})$		Rhéofluidifiant	Rochefford et Middleman 1987
	20			8 -13	Rhéofluidifiant	Benbelkacem et <i>al.</i> , 2010
	5	$\sim 0,9$			Rhéofluidifiant	Whitcom et Macosko, 1978
	3	$\sim 0,3$				
	1	$\sim 0,12$	$0,03 \text{ à } 0,005 (10 \text{ s}^{-1})$			
Karaya	4	$\sim 1-1,3$	$0,8 - 0,6 (50 \text{ s}^{-1})$		Gel - Rhéofluidifiant $G' \propto G'' \propto \omega^n$ $n \sim 0$ $G'/G'' = 7,1$	Brito et <i>al.</i> , 2005
Caroube	20	~ 100	$50 (10 \text{ s}^{-1})$		Rhéofluidifiant	Doublier, 2008
Locuts bean gum	10	$\sim 1-1,3$	$0,8 - 0,6 (50 \text{ s}^{-1})$		Rhéofluidifiant	Dakia et <i>al.</i> , 2008
Gomme arabique	5	$\sim 0,03$			Newtonien ($G'=0$)	Yaseen et <i>al.</i> , 2005
Guar	5	$\sim 0,5-0,6$	$0,133 (50 \text{ s}^{-1})$		Rhéofluidifiant	Yaseen et <i>al.</i> , 2005
<i>T. cordifolia</i>	0,8	~ 100	$0,03 (10 \text{ s}^{-1})$	0,45 - 0,5	Gel - Rhéofluidifiant $G' \propto G'' \propto \omega^n$ $n \sim 0,17$ $G'/G'' = 3,42$	
<i>B. thermifolia</i>	0,8	~ 50	$0,7 (10 \text{ s}^{-1})$		Rhéofluidifiant	

III-4-) CONCLUSION PARTIELLE

Au terme de ce chapitre qui a porté sur l'extraction et la caractérisation physico-chimique et rhéologique des extraits de gommes de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* permettant d'orienter leurs utilisations fonctionnelles, nous pouvons conclure que :

- ✓ les gommes polysaccharidiques sont de haute masse moléculaire et constituées d'oses neutres (rhamnose et galactose pour *T. cordifolia*; rhamnose, pour *B. thermifolia*) et d'acides uroniques (acides galacturonique et glucuronique);
- ✓ Les extraits aqueux des deux gommes dont les chaînes macromoléculaires sont enroulées en anneaux désordonnés ou de manière aléatoire (random coils) en solutions présentent un comportement rhéofluidifiant, viscoélastique (type gel pour *T. cordifolia*) non thixotrope et avec une contrainte seuil d'écoulement; ce qui justifie leur comportement épaississant et gélifiant en solution aqueuse.

CHAPITRE IV : INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS DU MILIEU SUR LA VISCOSITÉ DES GOMMES DE *T. CORDIFOLIA* ET *B. THERMIFOLIA*

IV-1-) INTRODUCTION

Les applications des gommés polysaccharidiques résultent à la base de leur rhéologie en solution aqueuse. Parmi ces macromolécules, certaines qui portent des charges, se comportent comme des polyélectrolytes (Esquenet, 2003), et par conséquent leurs propriétés rhéologiques en solution peuvent être fortement influencées par les facteurs du milieu tels que la température, le pH et la nature et concentration saline. L'existence des charges sur ces macromolécules leur confèrent généralement des propriétés physico-chimiques spécifiques permettant de nombreuses applications dans le secteur industriel en tant qu'agents épaississants et gélifiants (Sagou, 2008). La connaissance des propriétés rhéologiques des gommés telles que la gamme de viscosité et les caractéristiques du gel et la maîtrise des facteurs du milieu sur ces propriétés sont importantes pour le choix et l'application industrielle de certaines gommés (De Paula et Rodrigues, 1995; Xiaoajuan et *al.*, 2006).

Le présent chapitre a pour objet d'étudier l'influence des facteurs du milieu sur les propriétés rhéologiques des gommés de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*, au regard de leur caractère ionique (45% d'acides uroniques) et de leurs masses molaires élevées (3 à 6.10^6 g/mole). Il s'agit spécifiquement de modéliser et d'optimiser les niveaux des facteurs (température, pH, nature et concentration saline) influençant la viscosité des gommés de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* afin d'orienter efficacement leurs utilisations fonctionnelles.

La démarche du travail s'est appuyée sur une hypothèse selon laquelle la température, le pH, la nature et la concentration saline ainsi que leurs interactions influencent la viscosité des gommés de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*.

IV-2-) MATERIEL ET METHODES

IV-2-1) Source et préparation des échantillons de gomm

Les gomm

IV-2-2-) Etude de l'influence des facteurs du milieu sur la viscosité des gomm

IV-2-2-1-) Mesure de la viscosité des gomm

Ce sont des mesures en continu au cours desquelles les solutions aqueuses de *T. cordifolia* (0,12g/L) et *B.thermifolia* (0,3g/L), contenues dans le tube viscosimétrique capillaire de type Ostwald, ont été portées à différentes températures (10 à 80°C) suivant une incrémentation de 10°C dans un bain-marie thermostaté (Cf. figure 15). Le temps d'incubation est de 10min à la température de consigne. Ensuite, la viscosité absolue a été mesurée selon la méthode décrite au paragraphe II-2-6. Pour étudier la réversibilité de ces gomm vis-à-vis de la température, les solutions portées à 80°C après montée en température, ont été refroidies progressivement jusqu'à 10°C selon la même incrémentation et l'évolution de la viscosité a été également mesurée. De plus, la loi d'Arrhénius a été appliquée dans le but de voir si la dépendance de la viscosité des solutions de gomm à la température est reliée à une modification moléculaire ou structurale.

IV-2-2-2-) Mesure de la viscosité des gomm

Dans deux séries de 7 béchers de 250ml contenant respectivement 100ml de solutions tampons de pH 2, 4, 6, 8, 10 et 12 ; 0,012g de gomm lyophilisées de *T. cordifolia* a été introduit dans les béchers de la 1^{ère} série et 0,03g de gomm de *B. thermifolia* dans les

béchers de la seconde série. Les solutions ont été agitées à 50 tours/min à l'aide d'un agitateur Heidolph MR 3001K, pendant 4 heures à température ambiante. La viscosité absolue de chaque solution a été mesurée à 25°C selon la méthode décrite au chapitre III et les courbes de viscosité en fonction du pH ont été représentées. La préparation des solutions tampons de pH a été réalisée par mélange de la solution 1 à la solution 2 suivant le protocole consigné dans le tableau 12.

Tableau 12: Proportion des réactifs utilisés pour la préparation des solutions tampons

pH	Solution 1	Solution 2
	Volume (ml) 0,2M KCl (99,5%)	Volume (ml) 0,2M HCl (37%)
2*	50	13
	Volume (ml) 0,2M Na ₂ HPO ₄ (99%)	Volume (ml) 0,1M Acide citrique
4	38,55	61,45
6	63,15	36,85
8	97,25	2,75
	Volume (ml) 0,025M Na ₂ B ₄ O ₇ (97%)	Volume de 0,1M NaOH (99%)
10*	31,60	36,6
	Volume (ml) 0,2M KCl (99,5%)	Volume de 0,2M NaOH (99%)
12*	50	12,0

* Le mélange est complété à 100ml avec de l'eau distillée

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle le pH peut provoquer une hydrolyse ou un changement de conformation des polysaccharides et par conséquent une baisse de la viscosité de ces macromolécules en solution, les sucres libres des solutions de gommes à différents pH ont été dosés sur 10ml de prise d'essai. La méthode de Fischer et Stein (1961) a été utilisée telle que décrite au chapitre 2 (paragraphe II-2-2-2) pour le dosage de ces molécules.

IV-2-2-3-) Mesure de la viscosité en fonction de la nature et de la concentration saline

Dans quatre séries de cinq béchers de 250ml sont introduites pour chacune des séries respectivement 100ml de solutions salées de NaCl (pureté de 99%), KCl (99%), CaCl₂ (99,5%) et MgCl₂ (99,5%), chacune de concentrations égales à 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 et 1M. 0,012g de gommes lyophilisée de *T. cordifolia* ou 0,03g de *B. thermifolia* a été introduite dans les solutions et après agitation à 50tours/min à l'aide de l'agitateur utilisé précédemment, les viscosités absolues des solutions ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre à capillaire selon le protocole décrit au chapitre 3. Les courbes de l'évolution de la viscosité absolue en fonction de la nature et de la concentration saline ont été représentées.

IV-2-3) Modélisation et optimisation des facteurs du milieu par rapport à la viscosité des gommes

IV-2-3-1) Recherche d'un modèle mathématique

Les plans factoriels du premier degré sans interactions, avec interactions (2^n avec $n=4$, le nombre de facteurs étudiés) et le plan composite centré (2^n+2n) ont été testés pour étudier l'influence de la concentration en gommes, de la température, du pH et de la nature et concentration saline sur la réponse qui est la viscosité des gommes notée (Y). Les résultats obtenus sur l'étude de l'influence de ces facteurs pris individuellement sur la viscosité des gommes des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* ont permis de situer les domaines d'étude dans lesquels les valeurs des variables codées correspondant aux niveaux -1, +1, $-\alpha$ et $+\alpha$ ont été fixés. Les formes générales des modèles testés se présentent comme suit (Equations 29, 30 et 30) :

-Fonction polynomiale du premier degré sans interactions :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i \quad (29)$$

-Fonction polynomiale du premier degré avec interactions :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i + \sum_{i<1}^4 \sum_{j=2}^4 b_{ij} X_i X_j \quad (30)$$

Fonction polynomiale du second degré avec interactions :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^4 b_i X_i + \sum_{i=1}^4 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i<1}^4 \sum_{j=2}^4 b_{ij} X_i X_j \quad (31)$$

b_0 , b_i , b_{ii} et b_{ij} sont respectivement les constantes, les coefficients linéaires, quadratiques et les coefficients d'interactions des équations des modèles. X_i et X_j sont les variables indépendantes (température, concentration en gommes, pH et concentration saline).

Les dispositifs des modèles testés sont résumés dans le tableau 13.

Tableau 13: Variables indépendantes et leurs niveaux en solutions de NaCl, KCl, CaCl₂ ou de MgCl₂

Variables	Symboles		Niveaux des variables				
	Variables codées	Variables réelles	-2	-1	0	+1	+2
Température (°C)	X_1	A	12,5	25	37,5	50	62,5
Concentration gommes (g/100mL)	X_2	B - <i>T.cordifolia</i>	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
		- <i>B. thermifolia</i>	0,09	0,2	0,31	0,42	0,53
pH	X_3	C	3	4,75	6,5	8,25	10
Concentration en sel (M)	X_4	D	0,1	0,325	0,55	0,775	1

En ce qui concerne le facteur « température », l'intervalle de variation a été fixé entre 12,5 et 62,5°C. La valeur inférieure a été choisie pour se situer vers la plus petite valeur de température ambiante à certaine période de l'année en zone tropicale. La valeur supérieure, fixée à 62,5°C correspond à la température au-delà de laquelle une baisse de viscosité est irréversible, suite au phénomène d'hydrolyse tel que prouvé au chapitre 2. Quant à la

concentration, les intervalles de variation, fixés entre 0,05 et 0,25g/L et entre 0,09 et 0,53g/L respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia* correspondent aux zones diluées (concentrations minimales) et aux zones semi-diluée (concentrations maximales) des solutions de gommes. La variation du pH fixée entre 3 et 10 est une zone dans laquelle les solutions de gommes tendent vers leur viscosité maximale. L'intervalle de variation de la concentration saline fixé entre 0,1 et 1M est une zone dans laquelle la viscosité des gommes augmente proportionnellement avec la concentration en sel divalents (CaCl_2 et MgCl_2) et diminue avec celle en sels monovalents (NaCl et KCl).

Sur la base des précisions ci-dessus, les solutions de gommes ont été préparées dans des solutions salines tel qu'indiqué dans le tableau 13. La construction des plans d'expériences et les analyses des résultats ont été réalisées à l'aide du logiciel Systat® 2007. 16 et 25 combinaisons de facteurs ont été générés (Tableau 14) respectivement pour les plans factoriels du 1^{er} degré et le plan composite centré.

IV-2-3-2) Validation du modèle

Pour valider un modèle, il a été choisi:

- de vérifier l'absence de biais à travers le test F de Snedecor donnée par l'équation 32
- de calculer l'analyse absolue de déviation moyenne (AADM) (Eq. 33)
- et de calculer le coefficient de détermination R^2 (Eq. 34) des équations des modèles dans les différentes solutions salines.

$$F = \frac{S_R^2}{S_m^2} \quad (32)$$

Où S_R^2 est la variance résiduelle et S_m^2 la variance des mesures

$$AADM = \frac{\left[\sum_{i=1}^p \left(\frac{|y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}|}{y_{i,\text{exp}}} \right) \right]}{p} \quad (33)$$

$y_{i \text{ exp}}$ est la réponse expérimentale de l'essai « i », $y_{i \text{ cal}}$ la réponse de l'essai i calculée à partir de l'équation du modèle et p le nombre total d'essais à réaliser

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (34)$$

y_i est une réponse expérimentale, \hat{y}_i une réponse théorique, et \bar{y} la réponse moyenne expérimentale

IV-2-3-3) Optimisation des facteurs du milieu

Elle a été faite par dérivation des équations du modèle du second degré à l'aide du logiciel Mathcad® 2001. Les valeurs optimales prédites des niveaux des facteurs ont été utilisées pour effectuer des essais expérimentaux et l'erreur absolue (E_{ab}) calculée à partir de l'équation 34 entre la viscosité optimale prédite (η_p) et la viscosité optimale expérimentale (η_{exp}) a permis une fois de plus de confirmer l'adéquation du modèle.

$$E_{ab} = \frac{|\eta_p - \eta_{exp}|}{\eta_p} \times 100 \quad (35)$$

Pour étudier l'influence des interactions entre les différents facteurs du milieu sur la viscosité des gommés, les facteurs ont été pris deux à deux à chaque fois, les autres facteurs étant fixés à leurs niveaux optimums. Ces interactions ont été visualisées à l'aide de courbes d'iso réponses obtenues à l'aide du logiciel Sigma Plot 5.1®. Ces courbes montrent l'évolution de la viscosité absolue en fonction des différentes interactions.

Tableau 14: Matrice expérimentale (matrice du modèle et matrice du modèle avec interactions)

Niveaux de variables codées					Niveaux de variables réelles				
Essais	Température solution X_1	Concentration gommes X_2	pH du milieu X_3	Concentration saline X_4	Température solution (°C) X_1	Concentration gommes (g/L) X_2		pH du milieu X_3	Concentration saline (M) X_4
						B_1^*	B_2^*		
1	-1	-1	-1	-1	25	0,1	0,2	4,75	0,325
2	1	-1	-1	-1	50	0,1	0,2	4,75	0,325
3	-1	1	-1	-1	25	0,2	0,42	4,75	0,325
4	1	1	-1	-1	50	0,2	0,42	4,75	0,325
5	-1	-1	1	-1	25	0,1	0,2	8,25	0,325
6	1	-1	1	-1	50	0,1	0,2	8,25	0,325
7	-1	1	1	-1	25	0,2	0,42	8,25	0,325
8	1	1	1	-1	50	0,2	0,42	8,25	0,325
9	-1	-1	-1	1	25	0,1	0,2	4,75	0,775
10	1	-1	-1	1	50	0,1	0,2	4,75	0,775
11	-1	1	-1	1	25	0,2	0,42	4,75	0,775
12	1	1	-1	1	50	0,2	0,42	4,75	0,775
13	-1	-1	1	1	25	0,1	0,2	8,25	0,775
14	1	-1	1	1	50	0,1	0,2	8,25	0,775
15	-1	1	1	1	25	0,2	0,42	8,25	0,775
16	1	1	1	1	50	0,2	0,42	8,25	0,775
17	-2	0	0	0	12,5	0,15	0,31	6,5	0,55
18	2	0	0	0	62,5	0,15	0,31	6,5	0,55
19	0	-2	0	0	37,5	0,05	0,09	6,5	0,55
20	0	2	0	0	37,5	0,25	0,53	6,5	0,55
21	0	0	-2	0	37,5	0,05	0,09	3	0,55
22	0	0	2	0	37,5	0,05	0,09	10	0,55
23	0	0	0	-2	37,5	0,15	0,31	6,5	0,1
24	0	0	0	2	37,5	0,15	0,31	6,5	1
25	0	0	0	0	37,5	0,15	0,31	6,5	0,55
25	0	0	0	0	37,5	0,15	0,31	6,5	0,55
25	0	0	0	0	37,5	0,15	0,31	6,5	0,55
25	0	0	0	0	37,5	0,15	0,31	6,5	0,55
25	0	0	0	0	37,5	0,15	0,31	6,5	0,55

B_1^* : Concentrations en gommes de *T. cordifolia* ;

B_2^* : Concentrations en gommes de *B. thermifolia*

IV-3) RESULTATS ET DISCUSSION

IV-3-1) Influence de la température sur la viscosité absolue des gommés

L'influence de la température sur la viscosité absolue des gommés de *T. cordifolia* (0,12g/L) et de *B. thermifolia* (0,3g/L) a été étudiée sur une gamme de température comprise entre 10 et 80°C (Figure 48a et 48b). La viscosité des gommés diminue de 27% (de 322 à 87cP) pour *T. cordifolia* (figure 48a) et de 40% (90 à 36cP) pour *B. thermifolia* (figure 47b) lorsqu'on passe de 10 à 80°C. Des résultats similaires ont été reportés par Samil Köket *al.*, (1999), Singh *et al.*, (2002); Singh *et al* (2003) et Amin *et al.*, (2007) sur les gommés entièrement hydratées de galactomannanes, de *I.tupethum*, *I. campanulata* et *D. zibethinus* et des exsudats de gommés, où leurs viscosités en solution diminuent dans la même tranche avec l'augmentation de la température. De même, Wielinga (2000) a rapporté qu'une baisse de 30% de la viscosité initiale de la gomme guar est observée pour une augmentation de la température de 20 à 80°C. L'absence de différence significative ($P \leq 0,05$) observée pour une température donnée entre les viscosités des solutions de *B. thermifolia* et de *T. cordifolia* au cours du chauffage d'une part et celles au cours du refroidissement d'autre part indique que la baisse réversible de la viscosité observée n'est ni le résultat d'une dégradation des gommés, ni un changement de leurs conformations. L'allure linéaire des courbes obtenues (figure 49) en appliquant l'équation d'Arrhénius-Frenkel-Eyring (Vingradov et Melkin, 1980) cité par De Paula (2001) confirme l'absence de transition conformationnelle des gommés sous l'effet de la température. Cependant, selon Rong et Weei (2001), pour ce type de comportement des gommés vis-à-vis de la température, la baisse de la viscosité des solutions résulterait de l'élévation de la température de la solution qui augmente les mouvements de dissipation d'énergie des molécules, entraînant une diminution des interactions intermoléculaires et par conséquent de l'énergie d'activation d'écoulement. Selon Garcia-ochoa et Casas (1992), généralement la réversibilité observée vis-à-vis de la température est due aux interactions

interchaînes qui deviennent faibles au fur et à mesure que la température de la solution augmente et redeviennent fortes lorsque la température diminue, d'où l'augmentation de la viscosité. Le comportement réversible des gommes de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* en solution vis-à-vis de la température est comparable d'une part à celui de la gomme Cashew de l'anacardier décrite par De Paula et Rodrigues (1995) qui montrent que la mise en solution de cette gomme à une température de 80°C pendant 30min n'affecte pas significativement sa viscosité, et d'autre part à ceux des gommes Achi (*Brachystegia euryocoma*) et Ogbono (*Irvingia gabonensis*) qui montrent une diminution réversible de la viscosité sous l'effet de l'augmentation de la température de leurs solutions de 10 à 70°C (Uzomah et Ahilogwo, 1999).

Le comportement réversible des gommes dans cette gamme de températures est une qualité exploitable et semble très intéressant dans les applications agro-alimentaires, en ce sens que ces gommes pourraient être incorporées en charcuterie comme liant car elles résisteraient à la température de cuisson qui est généralement autour de 75°C, en panification comme agents de gonflement des pâtes à base des farines de céréales locales sans gluten, généralement incubées entre 30 et 40°C et dans la préparation des sauces et potages pour augmenter leurs résistances aux traitements thermiques de pasteurisation.

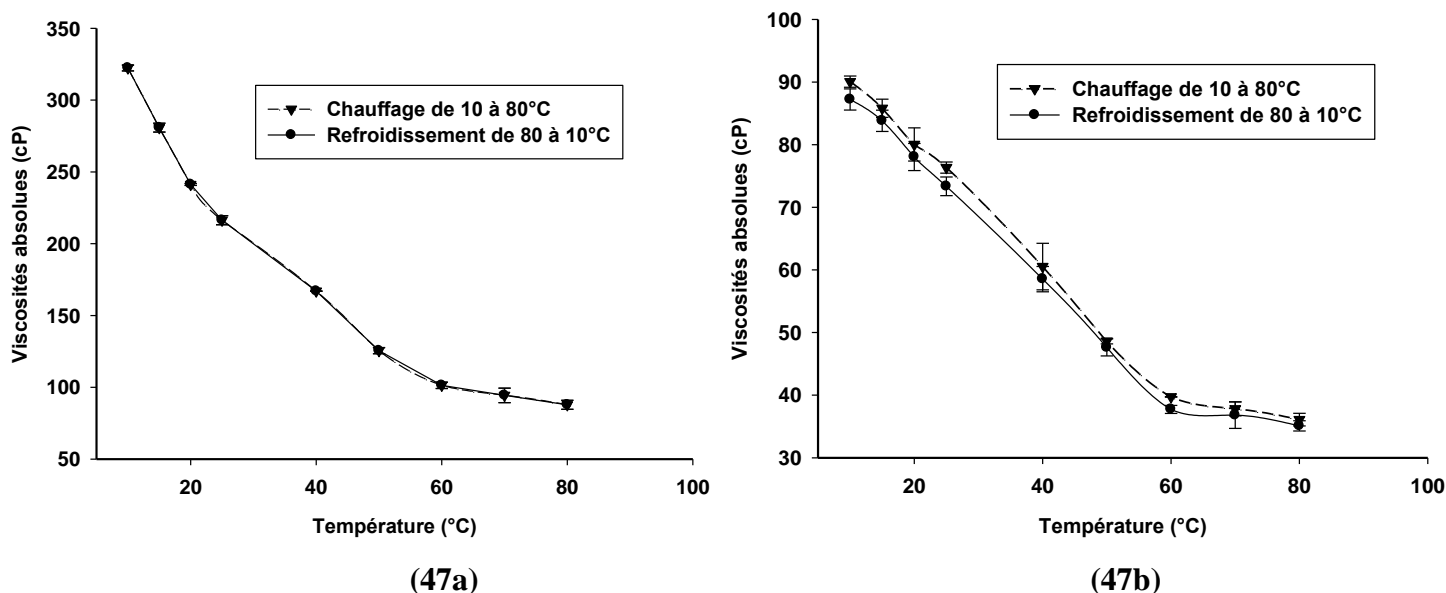


Figure 48 : Evolution de la viscosité des gommés de *T.cordifolia* (48a) et *B. thermifolia* (48b) en fonction de la température.

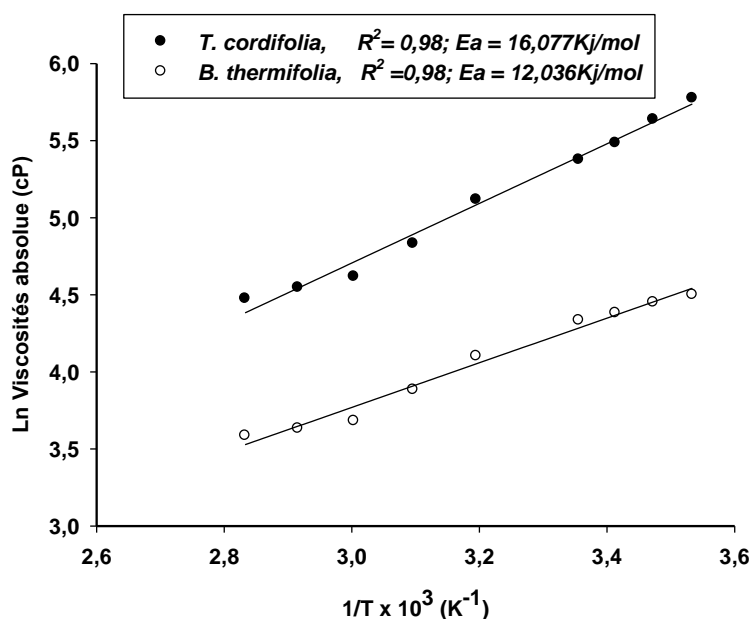


Figure 49 : Représentation d'Arrhenius pour l'influence de la température sur les viscosités des gommés de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*

IV-3-2) Influence du pH sur la viscosité des gommés

Les valeurs du pH, à température ambiante (24-25°C) de *T.cordifolia* (0,12g/L) et de *B. thermifolia* (0,3g/L) en solution aqueuse sont respectivement de 7,58 et 6,30. Ces valeurs sont similaires à celles des solutions de gommés de guar (pH 5,5 - 8), de graines de

Cyamopsis tetragono, de *Cassia grandis* (pH 6 - 7) (Joshin et Kapoor, 2003), de Durian (Amin *et al.*, 2007), et de *Durio zibethinus*, mais supérieures à celles des gommes kondagogu (pH 5) et Karaya (pH 4,7 - 5,4) (Zanaki et Sashidhar, 1997). Cependant, la variation du pH des solutions des deux gommes influence leurs viscosités (figure 50a et 50b).

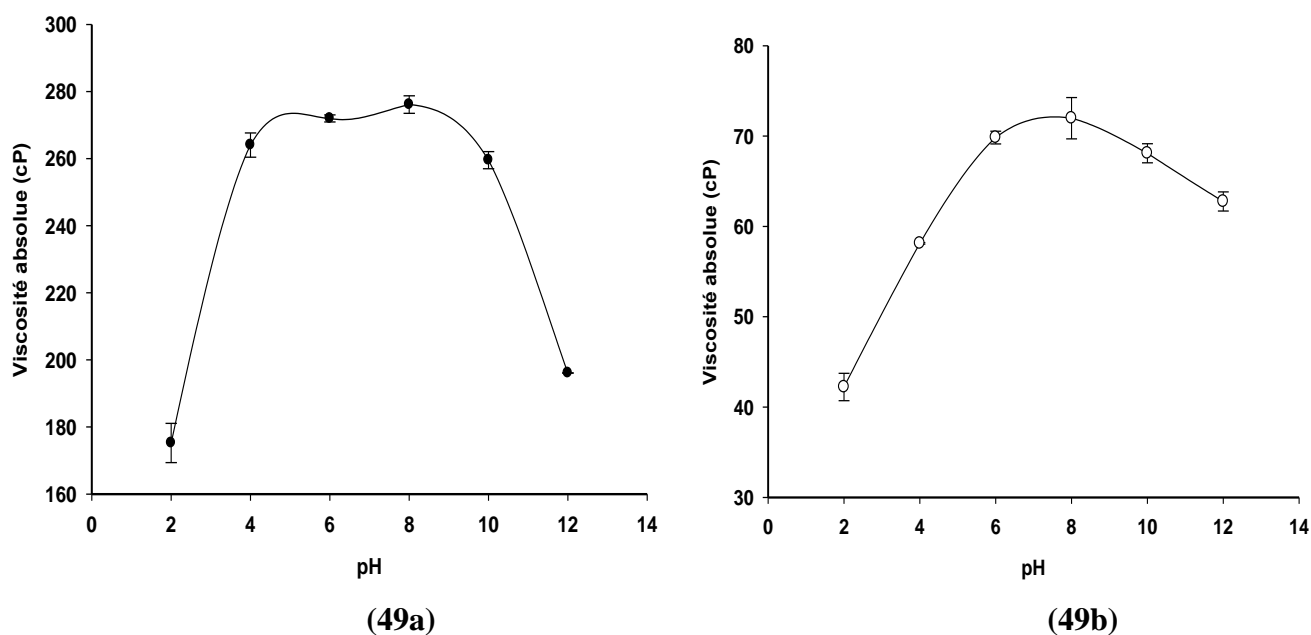


Figure 50 : Evolution de la viscosité des gommes de *T. cordifolia* (50a) et *B. thermifolia* (50b) en fonction du pH à 25°C.

Les viscosités maximales sont atteintes autour des valeurs de pH comprises entre 4 et 9 et entre 5 et 8 respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*. De part et d'autre de ces valeurs de pH, la baisse drastique de viscosité observée fait penser qu'elle serait due à une dégradation des polysaccharides. Cependant, au regard des résultats consignés dans le tableau 15, l'absence de différence significative ($p \leq 0,05$) entre les teneurs en sucres libres des solutions à ces différents pH indique que cette variation de viscosité en fonction du pH ne résulte pas d'une dégradation des polysaccharides, mais plutôt d'un changement de conformation de ces macromolécules. De plus, selon Mat et Zainiah, (1995) et Medina-Torres *et al.*, (2000), la baisse de viscosité des gommes dans la zone alcaline peut être le résultat de

leur précipitation causée par la présence d'ions minéraux libérés en solution lors de l'ionisation de ces macromolécules.

L'augmentation de la viscosité avec le pH peut être, à la base, attribuée à la présence d'acides uroniques dans les gommes, leur conférant un comportement polyélectrolytique en solution. En effet, selon Huei Chen et Yuu Chen (2001), au fur et à mesure que le pH augmente, les macromolécules s'ionisent, leur densité de charge en groupements carboxyles augmente, ce qui crée un effet électrovisqueux. De même, Trachtenberg et Mayer (1982) cité par Medina-Torres et *al* (2000) ont également avancé des arguments similaires pour expliquer l'augmentation de la viscosité intrinsèque du mucilage de *Opuntia ficus indica* avec le pH.

L'évolution de la viscosité des deux gommes en fonction du pH du milieu est similaire à celle de la gomme arabique décrite par Glicksman et Sand (1973) qui ont montré que lorsque la concentration en électrolytes et la température de la solution sont maintenues constantes, la viscosité de la solution de la gomme arabique atteint son maximum à pH 4,5 - 7 et diminue de part et d'autre de ces valeurs.

La variation de la viscosité des gommes de *T.cordifolia* et *B. thermifolia* en fonction du pH laisse penser que pour orienter les utilisations fonctionnelles de ces gommes, on pourrait jouer sur ce paramètre du milieu pour obtenir une viscosité adaptée à une application spécifique.

Tableau 15 : Teneurs en sucres libres (g/100gMS des solutions de gommés de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* à différents pH.

Gommés		
pH	<i>T. cordifolia</i>	<i>B. thermifolia</i>
2	0,041± 0,011 ^a	0,020 ± 0,007 ^b
4	0,054 ± 0,003 ^a	0,021 ± 0,001 ^b
6	0,042 ± 0,001 ^a	0,024 ± 0,006 ^b
8	0,049 ± 0,015 ^a	0,028 ± 0,001 ^b
10	0,047 ± 0,013 ^a	0,025 ± 0,008 ^b
12	0,041 ± 0,007 ^a	0,027 ± 0,005 ^b

a et b: Les valeurs de teneurs en sucres libres inscrites dans la même colonne affectées de la même lettre en exposant ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%.

IV-3-3) Influence de la nature et de la concentration saline sur la viscosité des gommés

L'étude de l'influence de la nature et de la concentration saline sur la viscosité des gommés de *B. thermifolia* et *T. cordifolia*, représentée par la figure 51, montre une baisse et une augmentation de la viscosité des solutions en présence respectivement des sels monovalents (NaCl et KCl) et des sels divalents (CaCl₂ et MgCl₂). Cette variation de viscosité en présence de contre-ions confirme une fois de plus la nature chargée des gommés extraites des écorces de ces plantes. La baisse de viscosité obtenue par rapport à la viscosité des gommés en solution aqueuse (sans ajout de sels) s'évalue entre 6,51% (KCl) et 16,25% (NaCl) pour *T. cordifolia* et entre 14,66% (NaCl) et 16,64% (KCl) pour *B. thermifolia*; tandis qu'en présence de sels divalents, l'augmentation de la viscosité observée est de 29,84% (CaCl₂) et 31,78% (MgCl₂) pour *T. cordifolia* et de 28,64% (MgCl₂) et 36,6% (CaCl₂) pour *B. thermifolia*. La diminution de la viscosité résulterait des effets d'écrantage des charges par les contre-ions (en particulier les ions monovalents) ajoutés et d'interactions moléculaires. En

effet, à faible concentration en sels, les interactions électrostatiques répulsives entre les charges des gommes sont très peu affectées et permettent à ces macromolécules d'adopter une conformation plus étendue et proportionnelle à leurs nombres de motifs élémentaires (monomères). Au fur et à mesure que la concentration en sel augmente dans le milieu, les répulsions entre les groupements chargés sont progressivement écrantés si bien que, les gommes perdent leur conformation étendue en solution, ce qui conduit à leur précipitation qui s'accompagne d'une baisse significative de leur viscosité. Par contre, l'augmentation de la viscosité est le résultat des interactions inter et intramoléculaires créées par les sels divalents. En effet, en présence de contre-ions multivalents, il se forme des zones de jonction ou des ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines, accompagnés d'enchevêtrements et de chevauchements ; et l'ensemble contribue à la formation de réseaux tridimensionnels. Ces derniers, contenant des poches d'eau, gonflent et sont à l'origine de l'augmentation de la viscosité.

Selon Rendelman (1978), l'influence de l'ajout des cations sur la viscosité des gommes portant des groupements carboxyles dépend des affinités de ces cations pour le site de liaison en jouant le rôle d'agents d'interactions. Selon le même auteur, les cations trivalents sont des agents d'interaction plus efficaces que les divalents alors que les cations monovalents produisent plutôt des effets d'écrantage responsable de la baisse de la viscosité. Au regard des propriétés rhéologiques des gommes de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* en présence des contre-ions, elles sont semblables à celles des exsudats de gommes *Albizia lebbek* et *Anacardium occidentale* décrits par De Paula et Rodrigues (1995) et De Paula *et al*, (2001) et des mucilages *Opuntia ficus indica* décrits par Medina-Torres *et al*, (2000).

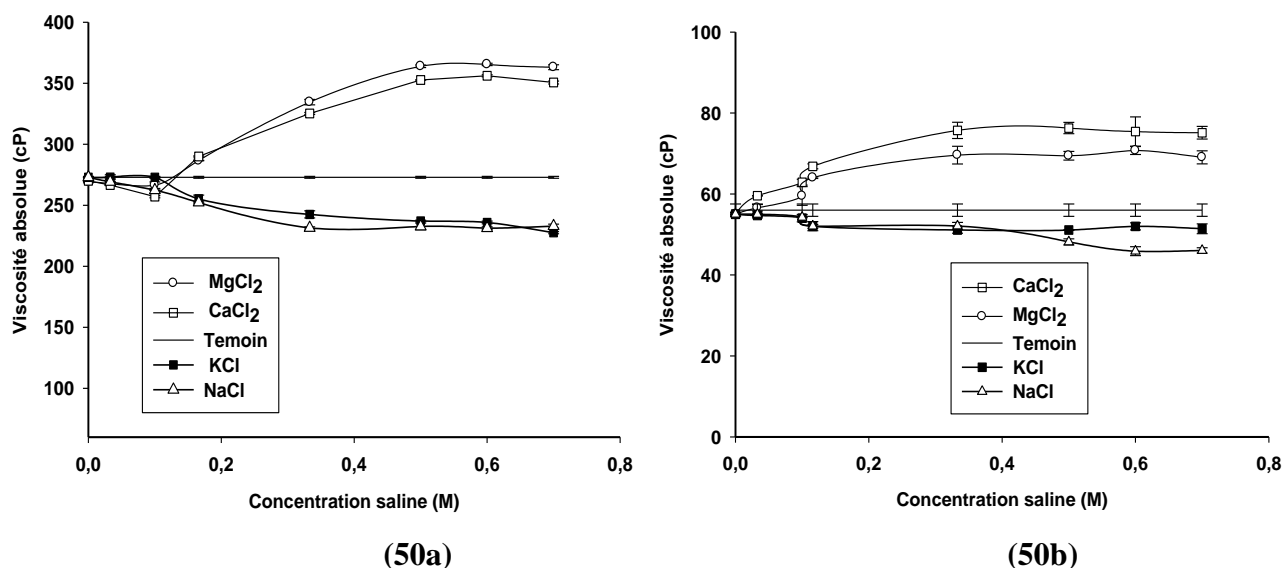


Figure 51 : Evolution de la viscosité des gommés de *T. cordifolia* (51a) et *B. thermifolia* (51b) en fonction de la nature et de la concentration saline

IV-3-4) Modélisation des facteurs de variation de la viscosité

IV-3-4-1) Choix du modèle

Les tableaux 16 et 17 présentent les coefficients de détermination (R^2), les constantes de biais (C_b) et de l'analyse absolue de déviation moyenne (AADM) relatifs à la modélisation de l'effet des facteurs sur la viscosité des gommés de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*. Trois modèles ont été testés: le plan factoriel sans interactions, le plan factoriel avec interactions et le plan composite centré.

Selon Toufeili *et al* (1994) et Paseephol *et al* (2007), un modèle est supposé convenable et validé lorsque son coefficient de détermination est supérieur ou égal 0,8, la valeur de l'analyse absolue de déviation moyenne est inférieure à 10% et que son test de F est non significatif à $p \leq 0,05$; cette troisième condition indique l'absence de biais.

Au regard des données consignées dans les tableaux 16 et 17, les coefficients de régression, les constantes de biais et de l'analyse absolue de déviation moyenne (AADM) obtenus avec le plan composite centré sont dans la gamme de valeurs proposée par ces

auteurs, et permettent par conséquent de valider ce modèle pour les gommes de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*.

Néanmoins, ces critères de validation sur la base de 20% de variabilité non expliquée par un modèle semblent élevés par rapport à 5% qui généralement permettent de valider un résultat scientifique. Ce qui laisse penser dans le cas présent, que les modèles en présence des gommes de *T. cordifolia* dans le CaCl_2 et le KCl (tableau 16) amènent à faire des réserves pour leurs validations à 6 et 8% respectivement de variabilité non expliquée. Ces dernières résulteraient de la présence d'autres effets induits qui restent à déterminer et qui influenceraient la viscosité des gommes dans ces milieux.

Tableau 16: Coefficients de détermination R^2 et constantes de biais C_b des modèles testés sur les gommages de *T. cordifolia*

Modèles	Solutions salines											
	NaCl			KCl			CaCl ₂			MgCl ₂		
	R^2	C_b	AADM	R^2	C_b	AADM	R^2	C_b	AADM	R^2	C_b	AADM
Plan factoriel sans interactions	0,75	0,07	0,06	0,66	0,071	0,06	0,81	0,009	0,11	0,65	0,011	0,23
Plan factoriel avec interactions	0,86	0,05	0,08	0,86	0,079	0,07	0,92	0,102	0,07	0,92	0,032	0,081
Plan composite centré	0,99	0,005	0,021	0,99	0,006	0,015	0,94	0,015	0,044	0,98	0,010	0,032

Tableau 17: Coefficients de détermination R^2 et constates de biais C_b des modèles testés sur les gommages de *B. thermifolia*

Modèles	Solutions salines											
	NaCl			KCl			CaCl ₂			MgCl ₂		
	R^2	C_b	AADM	R^2	C_b	AADM	R^2	C_b	AADM	R^2	C_b	AADM
Plan factoriel sans interactions	0,801	0,019	0,06	0,68	0,05	0,06	0,68	0,05	0,11	0,65	0,214	0,301
Plan factoriel avec interactions	0,90	0,005	0,08	0,89	0,07	0,07	0,89	0,07	0,07	0,92	0,034	0,08
Plan composite centré	0,95	0,020	0,03	0,99	0,003	0,015	0,99	0,003	0,014	0,98	0,010	0,021

IV-3-5) Viscosités des gommés en fonction des facteurs combinés du milieu

L'analyse des données de la viscosité des gommés de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* dans chaque solution saline (NaCl, KCl, CaCl₂ et MgCl₂), en fonction de la concentration en gommés et en sel, de la température et du pH des solutions, a généré les équations des modèles 36 à 43. Les coefficients de ces équations sont consignés dans les tableaux 18a et 18b.

T. cordifolia

$$Y_{CaCl_2}=658,5-0,083X_1+0,556X_2-0,544X_3-0,195X_4-0,033X_1X_2-0,162X_2X_3+0,133X_2X_4-0,214X_1X_3-0,318X_3X_4+0,155X_1X_4-0,424X_1^2+0,436X_2^2-0,478X_3^2+0,492X_4^2 \quad (36)$$

$$Y_{MgCl_2}=478,2-0,526X_1+0,721X_2-0,69X_3-0,141X_4-0,362X_1X_2-0,235X_2X_3+0,002X_2X_4+0,119X_1X_3+0,005X_3X_4-0,042X_1X_4-0,47X_1^2-0,684X_2^2-0,927X_3^2-0,74X_4^2 \quad (37)$$

$$Y_{NaCl}=228,4-0,365X_1+0,457X_2+0,043X_3+0,044X_4-0,249X_1X_2-0,067X_2X_3-0,027X_2X_4+0,004X_1X_3+0,155X_3X_4+0,078X_1X_4-0,202X_1^2-0,547X_2^2-0,564X_3^2-0,066X_4^2 \quad (38)$$

$$Y_{KCl}=251,1-0,398X_1+0,411X_2-0,658X_3-0,049X_4-0,181X_1X_2-0,138X_2X_3-0,045X_2X_4+0,175X_1X_3+0,012X_3X_4+0,023X_1X_4-0,318X_1^2-0,5X_2^2-0,75X_3^2-0,165X_4^2 \quad (39)$$

B. thermifolia

$$Y_{CaCl_2}=487,6-0,873X_1+0,608X_2-1,28X_3-0,033X_4-0,37X_1X_2-0,279X_2X_3-0,008X_2X_4+0,632X_1X_3-0,048X_3X_4+0,020X_1X_4-1,224X_1^2-1,192X_2^2-1,151X_3^2-0,128X_4^2 \quad (40)$$

$$Y_{MgCl_2}=206,5-0,486X_1+0,835X_2-1,049X_3-0,156X_4-0,273X_1X_2-0,366X_2X_3-0,028X_2X_4+0,368X_1X_3+0,082X_3X_4+0,006X_1X_4-1,064X_1^2-1,126X_2^2-0,899X_3^2+0,788X_4^2 \quad (41)$$

$$Y_{NaCl}=112,1-1,787X_1+1,735X_2+0,065X_3-0,870X_4-0,725X_1X_2-0,078X_2X_3-0,137X_2X_4-0,768X_1X_3-0,273X_3X_4+0,188X_1X_4-0,938X_1^2-0,732X_2^2-0,614X_3^2-0,478X_4^2 \quad (42)$$

$$Y_{KCl}=189,4-0,22X_1+2,561X_2-0,047X_3-0,081X_4+0,035X_1X_2+0,662X_2X_3-0,103X_2X_4+0,257X_1X_3-0,175X_3X_4+0,007X_1X_4-0,844X_1^2+0,584X_2^2+0,147X_3^2+0,233X_4^2 \quad (43)$$

Ces équations expliquent entre 94 et 99% la variabilité de la viscosité des gommés. L'étude de la signification de l'influence de chaque facteur à travers l'analyse de variance (ANOVA) montre, au regard des résultats de probabilités (tableaux 18a et 18b), que tous ces facteurs induisent des effets significatifs ($p \leq 0,05$) sur la viscosité des gommés. Ces effets confirment la variabilité de la viscosité des gommés observée en fonction de ces facteurs étudiés individuellement aux paragraphes IV-3-1, 2, 3 et 4. Les interactions du premier ordre entre ces facteurs, à l'exception de celles entre la température et la concentration en NaCl ou en KCl, ont également des effets significatifs ($p \leq 0,05$) sur la viscosité des gommés. Les constantes des équations des modèles, quant à elles, représentent généralement les viscosités moyennes. Ces constantes indiquent que la viscosité moyenne la plus élevée a été obtenue en solutions de CaCl_2 (658,5 et 487,6cP respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*) et la plus basse en solution de NaCl ou de KCl.

Au regard des coefficients des équations, on note que, quelle que soit la nature saline, la viscosité diminue avec l'augmentation de la température (X_1); ce facteur a une forte influence en solution de MgCl_2 pour la gomme de *T. cordifolia* et de NaCl pour *B. thermifolia*. Quant au facteur concentration en gommés, sa contribution à l'augmentation de la viscosité des solutions est plus forte en présence de sels divalents pour la gomme de *T. cordifolia* et en présence de sels monovalents (NaCl) pour *B. thermifolia*. L'augmentation des niveaux de facteurs « pH » (X_3) et « concentration saline » (X_4) a une forte influence sur la baisse de viscosité en solutions de sels divalents (CaCl_2 , MgCl_2) et de NaCl respectivement pour les gomme de *T. cordifolia* et *B. thermifolia*.

Tableau 18a: Coefficients de l'équation (C_m), coefficients de détermination (R^2), constantes de biais (C_b) et valeurs de probabilité (P_n) de l'ANOVA des modèles d'expression de la viscosité absolue dans le NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ obtenus à partir des gommages de *T. cordifolia*. selon le plan composite centré.

Sources	Solutions salines							
	NaCl C_{m1}	P_1	KCl C_{m2}	P_2	$CaCl_2$ C_{m3}	P_3	$MgCl_2$ C_{m4}	P_4
Constante	228,4	0,000**	251,1	0,000**	658,5	0,000**	478,2	0,000**
X_1 : Température de la solution	-0,365	0,000**	-0,398	0,000**	-0,083	0,007*	-0,526	0,001*
X_2 : Concentration en gommages	0,457	0,000**	0,411	0,000**	0,556	0,007*	0,721	0,001*
X_3 : pH de la solution	0,049	0,009*	-0,658	0,000**	-0,544	0,001*	-0,690	0,001*
X_4 : concentration saline	0,044	0,001*	-0,049	0,05*	-0,195	0,641	-0,141	0,671
X_1X_2	-0,249	0,001*	-0,181	0,005*	-0,033	0,032*	-0,362	0,005*
X_1X_3	0,004	0,902	0,175	0,009*	-0,214	0,109	0,119	0,326
X_1X_4	0,078	0,060	0,023	0,558	0,155	0,222	-0,042	0,951
X_2X_3	-0,067	0,022*	-0,138	0,036*	-0,162	0,048*	-0,235	0,024*
X_2X_4	-0,027	0,035*	-0,045	0,041*	+0,133	0,302	0,002	0,760
X_3X_4	0,155	0,005*	0,012	0,890	-0,318	0,031*	0,005	0,007*
X_1^2	-0,202	0,000**	-0,318	0,027*	-0,424	0,002*	-0,470	0,038*
X_2^2	-0,547	0,000**	-0,500	0,016*	+0,436	0,002*	-0,684	0,009*
X_3^2	-0,564	0,000**	-0,750	0,002*	-0,478	0,001*	-0,927	0,001*
X_4^2	-0,066	0,161	-0,165	0,350	+0,492	0,001*	0,740	0,006*
Constantes de biais (C_b)	0,005		0,006		0,015		0,010	
Coefficient de détermination (R^2) (%)	99,300		99,100		94,100		98,400	

* valeur de $p < 0,05$ indiquant qu'il y a effet significatif de 0 à 95% niveau de confidentialité

** valeur de $p < 0,01$ indiquant qu'il y a effet hautement significatif à 99% niveau de confidentialité

$C_{m1,2,3}$ et $P_{1,2,3}$ et C_{m4} et P_4 représentent respectivement les coefficients du modèle et les probabilités correspondantes dans les solutions de NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$.

Tableau 18b: Coefficients de l'équation (C_m), coefficients de détermination (R^2), constantes de biais (C_b) et valeurs de probabilité (P_n) de l'ANOVA des modèles d'expression de la viscosité absolue dans le NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ obtenus à partir des gommages de *B. thermifolia* selon le plan composite centré

Sources	Solutions salines							
	NaCl		KCl		$CaCl_2$		$MgCl_2$	
	C_{m1}	P_1	C_{m2}	P_2	C_{m3}	P_3	C_{m4}	P_4
Constante	112,1		189,4		487,6		206,5	
X_1 : Température de la solution	-1,787	0,000**	-0,220	0,001*	-0,873	0,000**	-0,486	0,000**
X_2 : Concentration en gommages	1,735	0,000**	2,561	0,000**	0,608	0,000**	0,835	0,000**
X_3 : pH de la solution	0,065	0,538	-0,047	0,035*	-1,28	0,000**	-1,049	0,000**
X_4 : concentration saline	-0,870	0,000**	-0,081	0,278	-0,033	0,104	-0,156	0,006*
X_1X_2	-0,725	0,002*	0,035	0,040*	-0,370	0,002*	-0,273	0,000**
X_1X_3	-0,768	0,000**	0,257	0,276	0,632	0,000**	0,368	0,000**
X_1X_4	0,188	0,210	0,007	0,976	0,020	0,834	0,006	0,921
X_2X_3	-0,078	0,003*	0,662	0,000**	-0,279	0,013*	-0,366	0,000**
X_2X_4	-0,137	0,017*	-0,103	0,656	-0,008	0,042*	-0,028	0,036*
X_3X_4	-0,273	0,008*	-0,175	0,030*	-0,048	0,611*	0,082	0,009*
X_1^2	-0,938	0,000**	-0,844	0,001*	1,224	0,000**	-1,064	0,000**
X_2^2	-0,732	0,000**	0,584	0,011*	-1,192	0,000**	-1,126	0,000**
X_3^2	-0,614	0,000**	-0,147	0,465	-1,151	0,000**	-0,899	0,000**
X_4^2	-0,478	0,002*	0,233	0,254	0,128	0,001*	0,788	0,000**
Constantes de biais	0,020		0,003		0,008		0,005	
Coefficient de détermination (%)	95,800		99,600		98,100		99,400	

* valeur de $p < 0,05$ indiquant qu'il y a effet significatif de 0 à 95% niveau de confidentialité

** valeur de $p < 0,01$ indiquant qu'il y a effet hautement significatif à 99% niveau de confidentialité

$C_{m1,2,3}$ et $P_{1,2,3}$ et 4 représentent respectivement les coefficients du modèle et les probabilités correspondantes dans les solutions de NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$.

La dérivation partielle des équations des modèles par rapport à chaque variable a permis de déterminer les conditions correspondant aux viscosités optimales des gommes de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* préparées dans les différentes solutions salines. Au regard des valeurs de viscosité optimale prédite et de celles de viscosité optimale expérimentale (tableaux 19 et 20), et selon les critères de validation des modèles proposé par Toufeili et *al.*, (1994) et Paseephoool et *al.*, (2007), les erreurs absolues inférieures ou égales à 10% obtenues entre les deux résultats confirment encore la validation des modèles. Quatre meilleures combinaisons des niveaux de facteurs représentant les conditions optimales ont été obtenues dans ces solutions salines.

Pour la gomme de *T. cordifolia*, les combinaisons sont les suivantes (tableau 19) :

0,24g de gommes dans 1L de NaCl 0,32M ; pH=6,21 ; T°=16,6°C

0,24g de gommes dans 1L de KCl 0,46M ; pH=5,34 ; T°=14°C

0,23 g de gommes dans 1L CaCl₂ ; 0,53M ; pH=5,54 ; T°=21,5°C

0,23 g de gommes dans 1L MgCl₂ 0,53M ; pH=5,27 ; T°=18,8°C

Les viscosités optimales prédites correspondant à toutes ces combinaisons sont de 262,20; 283,81; 429,50 et 654,40cP respectivement en solutions de NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂.

Quant à la gomme de *B. thermifolia*, les combinaisons sont constituées de (Tableau 20) :

0,53 g de gomme dans 1L de NaCl 0,1M ; pH=4,66 ; T°=12,5°C

0,53 g de gomme dans 1L de KCl 0,1M ; pH=6, T°=12,5°C

0,37 g de gommes dans 1L CaCl₂ 0,42M ; pH=5,1 ; T°=25,6°C

0,37 g de gommes dans 1L MgCl₂ 0,52M ; pH=5,1 ; T°=21°C

Les viscosités optimales prédites correspondant dans ce cas sont de 151,27; 138,44; 208,65 et 370,85cP respectivement en solutions de NaCl, KCl, MgCl₂ et CaCl₂.

Tableau 19 : conditions et viscosités optimales des solutions de gommes de *T. cordifolia*

Solutions salines				
Conditions optimales	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Température (°C)	16,525	16,025	28,737	25,462
Concentration gommes (g/L)	0,243	0,241	0,228	0,237
pH	6,21	5,36	5,27	5,54
Concentration sel (M)	0,315	0,466	0,536	0,534
Viscosités optimales théoriques (cP)	262,20	283,81	429,50	654,40
Viscosités optimales expérimentales (cP)	240,21 ± 2,80	269,80 ± 4,85	461,60 ± 7,80	602,11 ± 0,71
Erreur absolue (%)	8,38	4,93	4,44	6,46

Tableau 20: conditions et viscosités optimales des solutions de gommes de *B. thermifolia*

Solutions salines				
Conditions optimales	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Température (°C)	12,50	12,50	22,037	19,66
Concentration gommes (g/L)	0,53	0,53	0,371	0,358
pH	4,66	10,00	5,151	5,112
Concentration sel (M)	0,10	0,10	0,516	0,428
Viscosités optimales théoriques (cP)	151,27	138,44	208,65	370,85
Viscosités optimales expérimentales (cP)	155,62 ± 10,70	140,98 ± 12,30	218,46 ± 5,18	365,72 ± 7,80
Erreur absolue (%)	2,87	1,83	4,70	1,38

Les viscosités optimales les plus élevées obtenues en solution de sel divalents seraient les résultats des répulsions électrostatiques en solutions et de la formation de zones de jonction inter et intramoléculaires par l'intermédiaire des ions Ca^{++} et Mg^{++} . Ces dernières dépendent de la concentration en gommes, du pH et de la température des solutions.

L'étude de l'influence des interactions du premier ordre sur la variabilité de la viscosité des gommes, est représentée par les courbes d'isoréponses (figures 52a et 52b; voir également figures en annexes 2, 3, 4, 5, 6 et 7). Elle a permis d'obtenir des zones optimales circonscrites (illustrées par les surfaces hachurées en rouge) par des niveaux de facteurs et de viscosités limites apparentes consignés dans les tableaux 21a, 21b, 22a et 22b. Ces zones optimales varient en fonction de la nature saline des solutions de gommes.

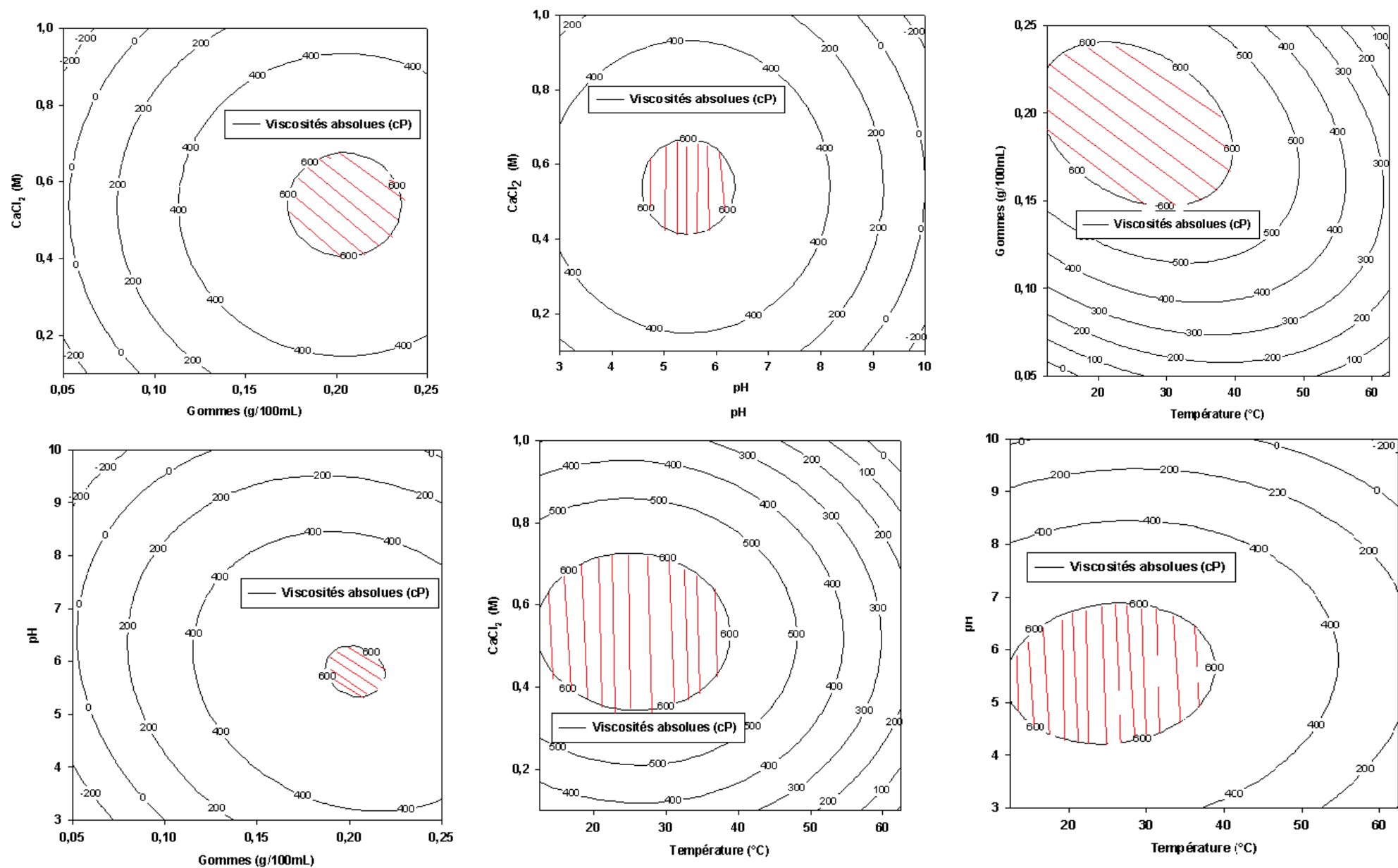


Figure 52a : Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gomme de *T. cordifolia* en solution de CaCl_2

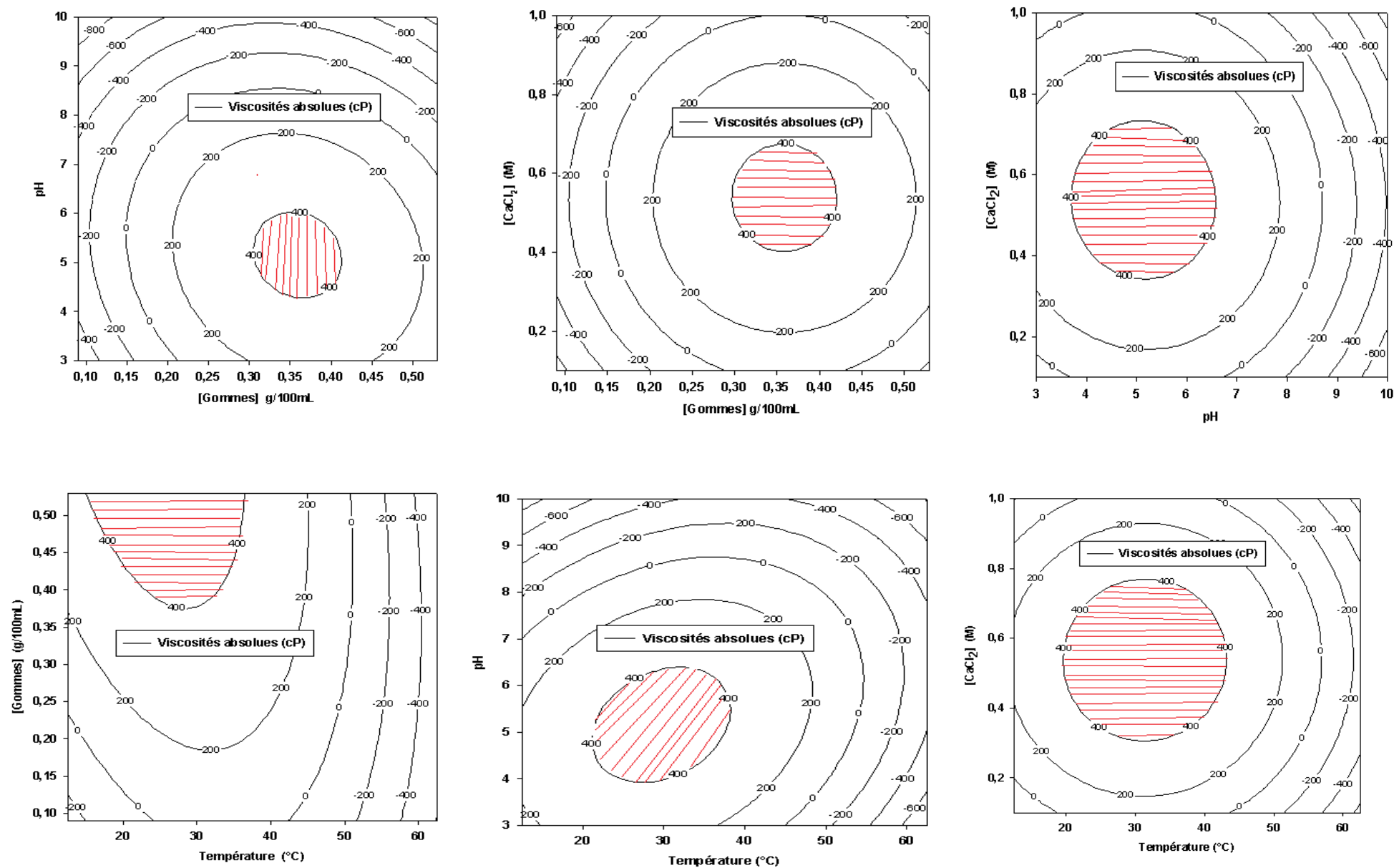


Figure 52b : Courbes d'isoprésences montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de *B.thermifolia* en solutions de CaCl_2

Tableau 21a : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de *T. cordifolia* en solutions de CaCl₂ et MgCl₂

Conditions A		[gomme] <i>T.cordifolia</i>	pH	[CaCl ₂]	Viscosités optimales prédites (cP)
Conditions B					
Température (°C)	η_{Li} / PD^*	12,5 - 35°C 0,15 - 0,24g/L 600cP / 8,31%	12,5 - 35°C 4 – 7 600cP / 8,31%	12,5 - 35°C 0,4 – 0,7M 600cP / 8,31%	654,40
[gomme] <i>T.cordifolia</i>	η_{Li} / PD^*		0,15 – 0,25g/L 3 – 8 600cP / 8,31%	0,20 – 0,25g/L 0,4 – 0,6M 600cP / 8,31%	
pH	η_{Li} / PD^*			4,5 - 6,5 0,4 – 0,6M 600cP / 8,31%	
				[MgCl ₂]	
Température (°C)	η_{Li} / PD^*	12,5 - 40°C 0,15 - 0,25g/L 300cP / 30,15%	12,5 - 40°C 4 – 7 400cP / 6,86%	20 - 40°C 0,4 – 0,7M 400cP / 6,86%	429,50
[gomme] <i>T.cordifolia</i>	η_{Li} / PD^*		0,15 – 0,25g/L 3 – 8 300cP / 30,15%	0,20 – 0,25g/L 0,4 – 0,6M 300cP / 53,43%	
pH	η_{Li} / PD^*			4,5 - 6,5 0,4 – 0,6M 300cP / 30,15%	

η_{Li} : viscosité limite inférieure de la zone optimale ; **PD** : pourcentage de différence entre la viscosité optimale et la viscosité limite inférieure de la zone optimale

Tableau 21b : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de *T. cordifolia* en solutions de NaCl et KCl

Conditions A Conditions B		[gomme] <i>T.cordifolia</i>	pH	[NaCl]	Viscosités optimales prédites (cP)
Température (°C)	η_{Li} / PD^*	12,5 - 35°C 0,15 - 0,25g/L 200cP / 23,72%	12,5 - 35°C 4,5 – 8,5 200cP / 23,72%	12,5 - 25°C 0,1 – 0,4M 250cP / 4,65%	262,20
[gomme] <i>T.cordifolia</i>	η_{Li} / PD^*		0,15 – 0,25g/L 3 – 8 200cP / 23,72%	0,20 – 0,25g/L 0,4 – 0,6M 200cP / 23,72%	
pH	η_{Li} / PD^*			4,5 - 6,5 0,4 – 0,6M 250cP / 4,65%	
				[KCl]	
Température (°C)	η_{Li} / PD^*	12,5 - 40°C 0,15 - 0,25g/L 200cP / 29,53%	12,5 - 30°C 4,5 – 6 200cP / 29,53%	20 - 40°C 0,4 – 0,8M 250cP / 11,91%	283,81
[gomme] <i>T.cordifolia</i>	η_{Li} / PD^*		0,15 – 0,25g/ 3 – 8 200cP / 29,53%	0,15 – 0,25g/L 0,1 – 1M 200cP / 29,53%	
pH	η_{Li} / PD^*			4 - 7 0,1 – 1M 200cP / 29,53%	

η_{Li} : viscosité limite inférieure de la zone optimale ; **PD** : pourcentage de différence entre la viscosité optimale et la viscosité limite inférieure de la zone optimale

Tableau 22a : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de *B. thermifolia* en solutions de CaCl₂ et MgCl₂.

Conditions A Conditions B		[gomme] <i>B.thermifolia</i>	pH	[CaCl ₂]	Viscosités optimales prédites (cP)
Température (°C)	η_{Li} / PD*	12,5 - 35°C 0,40 - 0,53g/L 350cP / 5,62%	20 - 35°C 4 - 6 350cP / 5,62%	20 - 40°C 0,4 - 0,7M 350cP / 5,62%	370,85
[gomme] <i>T.thermifolia</i>	η_{Li} / PD*		0,35 - 0,53g/L 4,5 - 6 350cP / 5,62%	0,35 - 0,53g/L 0,4 - 0,6M 350cP / 5,62%	
pH	η_{Li} / PD*			4 - 7 0,4 - 0,7M 350cP / 5,62%	
				[MgCl ₂]	
Température (°C)	η_{Li} / PD*	20 - 40°C 0,20 - 0,40g/L 200cP / 4,14%	20 - 40°C 4 - 7 200cP / 4,14%	20 - 40°C 0,4 - 0,8M 200cP / 4,14%	208,85
[gomme] <i>T.thermifolia</i>	η_{Li} / PD*		0,25 - 0,50g/L 3 - 8 200cP / 4,14%	0,30 - 0,53g/L 0,4 - 0,8M 200cP / 4,14%	
pH	η_{Li} / PD*			3 - 7 0,2 - 0,8M 200cP / 4,14%	

η_{Li} : viscosité limite inférieure de la zone optimale ; PD : pourcentage de différence entre la viscosité optimale et la viscosité limite inférieure de la zone optimale

Tableau 22b : Gamme des niveaux des facteurs en interactions et viscosités limites inférieures des plages optimales dans la gomme de *B. thermifolia* en solutions de NaCl et KCl.

Conditions A Conditions B		[gomme] <i>T.cordifolia</i>	pH	[NaCl]	Viscosités optimales prédites (cP)
Température (°C)	η_{Li} / PD^*	12,5 – 30°C 0,53g/L 100cP / 39,89%	12,5 – 35°C 3 – 4 100cP / 39,89%	12,5 – 30°C 0,1 – 0,3M 100cP / 39,89%	151,27
[gomme] <i>T.thermifolia</i>	η_{Li} / PD^*		0,25 – 0,53g/L 4 – 8 100cP / 39,89%	0,35 – 0,45g/L 0,1 – 0,8M 100cP / 39,89%	
pH	η_{Li} / PD^*			5 – 7 0,1 – 0,8M 100cP / 39,89%	
				[KCl]	
Température (°C)	η_{Li} / PD^*	12,5 – 40°C 0,30 – 0,53g/L 100cP / 36,88%	12,5 – 40°C 4 – 8,5 100cP / 29,53%	12,5 – 35°C 0,1 – 0,8M 150cP / 5,32%	158,44
[gomme] <i>T.thermifolia</i>	η_{Li} / PD^*		0,45 – 0,53g/L 5 – 7 100cP / 36,88%	0,35 – 0,53g/L 0,1 – 0,8M 100cP / 36,88%	
pH	η_{Li} / PD^*			4,5 – 7 0,1 – 0,9M 150cP / 5,32%	

η_{Li} : viscosité limite inférieure de la zone optimale ; **PD** : pourcentage de différence entre la viscosité optimale et la viscosité limite inférieure de la zone optimale

Il ressort de l'analyse des courbes d'iso réponses, que la viscosité des gommages augmente avec la diminution de la température et avec l'augmentation de la concentration en gommages, du pH ou de la concentration saline. Cette variation atteint, en fonction des types d'interaction, des zones optimales de viscosité à des concentrations en gommages de *T. cordifolia* comprises entre 0,15 et 0,25g/100mL, pour des températures entre 12,5 et 35°C, des valeurs de pH entre 4 et 8 et des concentrations salines entre 0,2 et 0,8M (figures 5A, 1A, 1B, 1C et Tableaux 21a et 21b). Pour le cas de *B. thermifolia*, les plages optimales sont obtenues à des concentrations en gomme comprises entre 0,25 et 0,53g/100mL, dans des solutions salines de concentration entre 0,1 et 0,8M, à pH et température respectivement entre 3 et 8 et entre 12,5 et 40°C (figures 5B, 2A, 2B, 2C et Tableaux 22a et 22b). Ces plages sont délimitées par des viscosités que nous qualifierons : « viscosité limite » notée η_{Li} dans les tableaux 21a à 22b.

Les viscosités limites des plages optimales qui présentent un écart inférieur ou égal à 10% par rapport aux viscosités optimales correspondantes ont été considérées statistiquement comme pas différentes. A cet égard, on note l'absence de différence dans la gomme de *T. cordifolia* entre (Tableaux 21a et 22b) :

- la viscosité optimale et les viscosités limites des plages optimales des interactions dans le CaCl_2 ,

- la viscosité optimale et les viscosités limites des plages des interactions entre le pH et la température et entre la $[\text{MgCl}_2]$ et la température;

- la viscosité optimale et les viscosités limites des plages des interactions entre le pH et la concentration en NaCl et entre la concentration en NaCl et la température.

Dans le cas de la gomme de *B. thermifolia*, on note, de la même manière, l'absence de différence entre (Tableau 22a et 22b) :

-les viscosités optimales dans les solutions de CaCl_2 et de MgCl_2 et leurs viscosités limites respectives des plages des interactions;

-la viscosité optimale et les viscosités limites des plages des interactions entre la température et la concentration en KCl d'une part, et entre le pH et la concentration en KCl d'autre part.

La diminution de viscosité absolue des solutions de gommes de *T. cordifolia* (de 0,05 à 0,15g/100mL) et de *B. thermifolia* (de 0,09 à 0,30g/100mL), dans la gamme de température comprise entre 35 et 62,5°C, se justifie encore par une baisse d'énergie d'activation à l'écoulement des solutions signalée au paragraphe V-3-1 (Huei Chen et Yuu Chen, 2001). Cependant, l'augmentation de viscosité, observée avec la concentration en gommes dans cette gamme de température, serait plutôt due à une augmentation d'énergie d'activation qui évolue proportionnellement avec la concentration en gommes.

La baisse de viscosités causée par les interactions entre la température et la concentration saline résulterait, sous l'effet de l'augmentation de la température, d'une diminution des interactions inter et intramoléculaires qui pourraient s'accompagner d'une rupture des zones de jonction (ponts divalents) et d'une précipitation des chaînes macromoléculaires en présence de la concentration saline croissante du milieu. Par ailleurs, étant donné que les viscosités absolues des gommes de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* augmentent avec le pH tel que signalé au paragraphe V-3-2), l'augmentation très remarquable de la viscosité avec le pH dans les solutions concentrées résulte d'une augmentation de la densité des charges qui augmente avec la concentration en gommes et par conséquent une expansion du domaine hydrodynamique et des effets électrovisqueux.

Quant à l'influence des interactions entre la concentration en gommes et en sels sur l'augmentation de la viscosité, elle peut être attribuée aux enchevêtrements des chaînes macromoléculaires qui évoluent avec la concentration en gommes suivie de la formation des

zones de jonction intermoléculaires en présence des sels divalents (MgCl_2 et le CaCl_2). De même, l'augmentation de viscosité absolue avec la concentration en gommes et en sels monovalents (NaCl et KCl) résulterait uniquement des enchevêtrements macromoléculaires en solution car à ionisation faible due au pH légèrement acide (4 - 5,87) du milieu, la contraction macromoléculaire qui pourrait plutôt induire une baisse de viscosité ne peut avoir lieu dans ces conditions.

L'analyse des interactions entre les facteurs du milieu permet de définir des zones de variation de ces facteurs susceptibles de conduire à une viscosité statistiquement comparable à la viscosité optimale de la gomme. Cette observation présente l'intérêt, sur le plan pratique, de pouvoir envisager une utilisation économique des gommes sur la base d'un choix raisonné du niveau des facteurs du milieu. A titre d'exemple, dans l'utilisation de la gomme de *T. cordifolia* (Tableau 21a), l'obtention d'une viscosité limite de 600cp, valeur comparable à la viscosité optimale de 654cp, peut être réalisée avec une gamme de concentration en gomme de 0,15 à 0,24 g/100ml, dans une marge de température de 12,5°C à 35°C. On peut donc, de ce fait, utiliser une faible concentration en gomme pour une viscosité élevée, à condition d'utiliser la température qui convient. Les données des tableaux 21 a à 22b présente plusieurs exemples de ce genre. Ceci est une caractéristique recherchée dans les applications des gommes qui se basent sur le principe du choix de gommes de faible concentration mais à viscosité élevée en solution.

IV-4-) CONCLUSION PARTIELLE

L'étude de l'influence des facteurs du milieu sur la viscosité des gommés de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* montre que :

- ✓ la concentration en gomme, la température, la nature et la concentration en sel, et le pH sont à divers degrés des paramètres importants dans l'expression de la viscosité.
- ✓ La viscosité des gommés *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* diminue avec l'augmentation de la température et en présence des cations monovalents tandis qu'elle augmente en présence des cations divalents.
- ✓ L'effet combiné de ces facteurs qui fait augmenter la viscosité des deux gommés s'exprime selon un modèle du second degré et les plages des conditions optimales sont de:
 - *T. cordifolia*: 0,23 - 0,24g de gommés/100mL de solution saline de concentration 0,32 – 0,53M, de pH 5,3 – 6,2 à température 14 et 21,5°C.
 - *B. thermifolia*: 0,37 - 0,53g de gommés de /100ml de solution saline de concentration 0,1 – 0,52M de pH 4,6 – 6 à température 12 – 25°C.
- ✓ L'analyse des interactions entre les facteurs met en évidence, pour chacun d'entre eux, une plage de valeurs par lesquelles ils contribuent à l'obtention d'une viscosité optimale, et offre, sur le plan pratique, une gamme de choix des niveaux des variables en fonction du niveau de viscosité voulu. Cette possibilité de choix offre une opportunité d'application économique des gommés, sur la base d'un choix raisonnée des conditions de milieu.

CHAPITRE V : IMPACTS DES GOMMES HYDROCOLLOÏDES DES ECORCES DE *T.CORDIFOLIA* ET *B.THERMIFOLIA* SUR LE GONFLEMENT DES PÂTES ET LA QUALITE DES BEIGNETS DE MAÏS ET DE SORGHO

V-1) INTRODUCTION

En Afrique, la consommation des produits panifiés à base de blé est une composante forte des habitudes alimentaires des populations. Cette propension des africains à consommer ces produits entraîne une importation massive de blé. Ces états des faits ont pour conséquences une sortie importante des devises, un risque d'accentuation de l'insécurité alimentaire en termes d'accès aux aliments et un entretien de la pauvreté des couches vulnérables de la population dans la mesure où l'importation du blé se fait au détriment des céréales locales qui sont peu valorisées.

Face au problème de consommation courante de pain par les populations, la FAO et les pays africains, dans un effort concerté de retourner la tendance alarmante de cette grande importation du blé, ont recommandé un certain nombre de solutions consistant à employer les farines de céréales locales généralement ne contenant pas de gluten dans la fabrication des produits panifiés. Il s'agit, notamment, d'une part de la substitution partielle de la farine de blé par celles de céréales locales telles que le sorgho, le millet ou le maïs et, d'autre part, de l'incorporation d'additifs, à l'instar des gommes alimentaires comme substituts du gluten dans ces farines (Kim et De Ruiter, 1968).

Les travaux scientifiques disponibles sur cette vision technologique ont commencé relativement tôt avec Rotsch (1954), qui a montré que le gluten peut-être remplacé par d'autres substances qui, en milieu aqueux gonflent pour former une suspension visqueuse. Jongh ((1961) et Jongh *et al.*, 1967; cité par Kim et De Ruiter, 1968) indique que la pâte

préparée à partir de farines sans gluten manque de cohésion entre les particules d'amidons et rend impossible la formation d'un réseau élastique et continu si bien que l'air incorporé et le gaz carbonique produit pendant la fermentation ne peuvent être retenus. Pour y remédier, les gommes alimentaires sont généralement utilisées comme agents de cohésion pour limiter la mobilité des granules d'amidons, augmenter la viscosité ou la consistance de la pâte et donner une structure cohésive capable de retenir ce gaz.

Les travaux réalisés sur les tests de substitution du gluten par certaines gommes commerciales telles que le guar, le xanthane, le carboxyméthylcellulose, le caroube etc. (Cawley, 1964; Jongh *et al.*, 1968; Kim et De Ruiter, 1968; Kulp *et al.*, 1974; Morton 1988, cité par Ndjouenkeu, 1995) et des essais réalisés sous l'égide de la FAO (1988) ont montré que le xanthane peut efficacement remplacer le gluten dans les céréales tropicales tandis que les autres gommes n'améliorent que quelques caractéristiques physiques (volume spécifique, densité et fermeté) et sensorielles (odeur, flaveur) des produits panifiés. De même, Ndjouenkeu et Akingbala (1991) ont montré que les gommes des plantes tropicales telles que *Hibiscus esculentus*, *Irvingia gabonensis*, *Belschmiedia Zenkeri* et *Parkia biglobosa* améliorent la capacité d'hydratation de la pâte à base de sorgho.

Outre le pain, le beignet, localement appelé « makala », est une des principales formes de panification pratiquées dans les systèmes Africains de consommation des produits panifiés. Il est obtenu par friture d'une pâte de blé fermentée. C'est un aliment très prisé par les populations d'Afrique Centrale et de l'Ouest (Lopez, 1996). Il possède de bonnes caractéristiques de conservation et une haute acceptabilité. Cependant, du fait qu'il est préparé majoritairement à base de blé, il n'est pas toujours accessible à toutes les couches de la population, en particulier les populations rurales, en raison de leur faible pouvoir financier. Les femmes compensent cette limitation en développant, soit des recettes de beignets à base de farines locales, ou alors des farines composées blé-maïs ou blé-sorgho (Kouébou *et al.*,

2005). Dans la région septentrionale du Cameroun, les femmes utilisent 100% de farines de céréales locales (maïs, sorgho et mil) dans lesquelles elles ajoutent, selon les espaces de production, des extraits de *Bridelia thermifolia*, de *Triumfetta cordifolia*, de *Ceratotheca sesamoïdes*, ou de *Corchorus olithorius* comme substitut du gluten dans la préparation des pâtes. On peut, de façon hypothétique, supposer que cette pratique correspond à une valorisation locale des gommages de ces plantes. Dès lors, il apparaît intéressant d'évaluer l'impact de ces gommages sur les caractéristiques physico-chimiques des beignets.

Le présent chapitre a pour objet, au regard des masses moléculaires élevées et des propriétés viscoélastiques en solution aqueuse des gommages de *Triumfetta cordifolia* et de *Bridelia thermifolia*, d'étudier leur influence sur le gonflement de la pâte et la qualité des beignets (Makala) de maïs et de sorgho. Spécifiquement, il s'agit :

- d'étudier l'influence de l'ajout de ces gommages sur le gonflement des pâtes de sorgho et de maïs destinées à la production des beignets;

- et d'évaluer leurs effets sur les caractéristiques organoleptiques et l'acceptabilité des beignets.

La démarche de ce travail s'appuie sur l'hypothèse selon laquelle l'addition des gommages des écorces de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* aux farines de maïs et de sorgho améliore leur valeur panifiable pour la production des beignets.

V-2) MATERIEL ET METHODES

V-2-1) Sources et préparation des échantillons

V-2-1-1) Sources des échantillons

Le matériel végétal (figure 53) est constitué d'écorces fraîches de *T. cordifolia* (D) et de *B. thermifolia* (C) obtenues selon le protocole décrit au paragraphe II-2-1 et de deux céréales : maïs blanc de variété CMS 9015 (A) et sorgho blanc de variété SAFRA (B) offerts par l'Institut de la Recherche Agronomique pour le Développement (IRAD), station de Maroua (Cameroun).

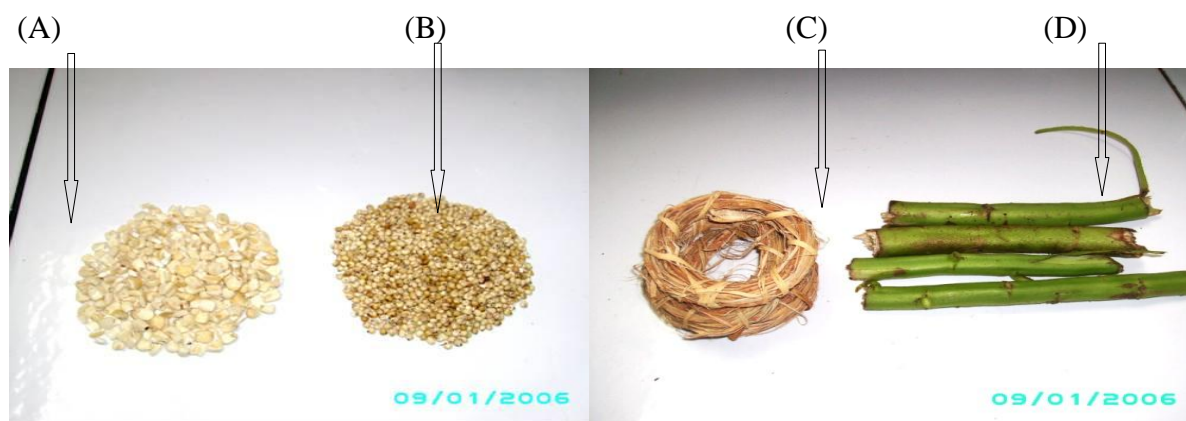


Figure 53: Photos des grains de maïs(A) et de sorgho(B) et des écorces fraîches de *B. thermifolia* (C) et *T. cordifolia* (D).

V-2-1-2) Extraction et préparation des solutions des gommages

L'extraction des gommages à partir des écorces fraîches a été réalisé selon le protocole décrit au chapitre 2, mais modifié en utilisant des rapports écorces fraîches sur eau de 7,3 et 4,5g pour 100mL respectivement pour *T. cordifolia* et *B. thermifolia*. Ces rapports sont ceux utilisés généralement par les ménagères productrices des beignets. Les écorces débitées en morceaux sont mélangées à l'eau, et le mélange agité à l'aide d'un agitateur à pâles puis tamisé sur un tamis en tissu de diamètre de mailles inférieur 160µm. La concentration de

l'extrait obtenu, déterminée par mesure de l'extrait sec (ES) (séchage d'une fraction aliquote à l'étuve, suivi de pesée) est de 2,5g/l pour *T. cordifolia* et 11 g/l pour *B. thermifolia*. Cet extrait, considéré comme solution-mère, a été utilisé pour préparer des solutions diluées à 0,5 et 1,5g/L pour *T. cordifolia*, et 5 et 8 g/L pour *B. thermifolia*. Les concentrations de 1,5g/l pour *T. cordifolia* et 8 g/l pour *B. thermifolia*, correspondent à celles couramment utilisées par les ménagères.

V-2-1-3) Préparation des farines de sorgho et de maïs

Les farines de maïs et de sorgho ont été obtenues selon la méthode décrite par Ndjouenkeu *et al.*, 1989 (figure 54), modifiée en supprimant l'étape de trempage des grains. En effet, les grains ont été lavés à l'eau du robinet pour les débarrasser des latérites et des mauvais grains. Ils ont été ensuite décortiqués dans un mortier traditionnel et les sons généralement responsables de la couleur et de la mauvaise texturation des pâtes ont été éliminés par vannage. Les grains vannés ont été à nouveau lavés à l'eau de robinet pour davantage supprimer les poussières et d'autres impuretés, et séchés à l'étuve ventilée (marque INCUCCELL) à 45°C pendant 24heures. Les grains séchés ont été moulus dans un broyeur électrique à marteau de marque Culatti (type MFC) pour le sorgho et de marque Manu Cycle pour le maïs. Les farines obtenues, tamisées (granulométrie <160µm) ont été caractérisées sur le plan physico-chimique et fonctionnel puis utilisées pour des essais de production des beignets.

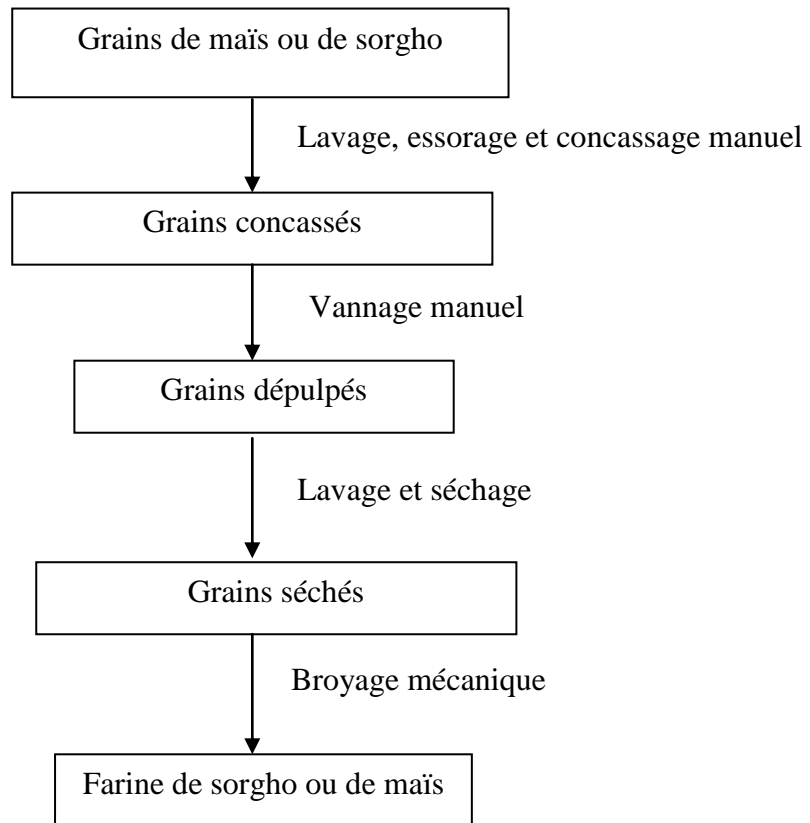


Figure 54 : Diagramme de production des farines de maïs et de sorgho

V-2-2) Essais technologiques

V-2-2-1) Préparation des pâtes à base des farines de sorgho et de maïs

Les pâtes ont été préparées en présence et en absence des gommés de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*. Pour la préparation des pâtes en présence des gommés, ces dernières ont été incorporées à la farine sous formes d'extrait aux concentrations définies ci-dessus (paragraphe V-2-1-2). Le diagramme de préparation des pâtes de sorgho et de maïs par incorporation des gommés sous forme d'extrait est celui utilisé par les ménagères productrices des beignets (figure 55). En effet, à 2kg de farines de sorgho ou de maïs contenues dans une bassine en inox, ont été ajoutés 250g de sucre de table, 0,3g de sel de cuisine et 0,3g de levures du boulanger et l'ensemble a été mélangé à l'aide d'une cuillère en inox. Ensuite, 2 litres d'extrait de gommés de *T. cordifolia* ou 2,5L de celles de *B. thermifolia* ont été ajoutées aux

farines de sorgho ou de maïs et l'ensemble a été pétri pendant 7 à 10min, à l'aide d'un mixeur de marque Severin (Germany). Les pâtes obtenues ont été incubées à 25, 30 et 35°C pour les mesures de cinétique de gonflement des pâtes en fermentation. Les pâtes fermentées présentant les plus gros gonflements ont été retenues pour leur cuisson ou friture. Quant à la préparation des pâtes en absence des gommes et considérées comme pâtes témoins, le même protocole a été suivi à la seule différence que le volume d'extrait a été remplacé par un même volume d'eau.

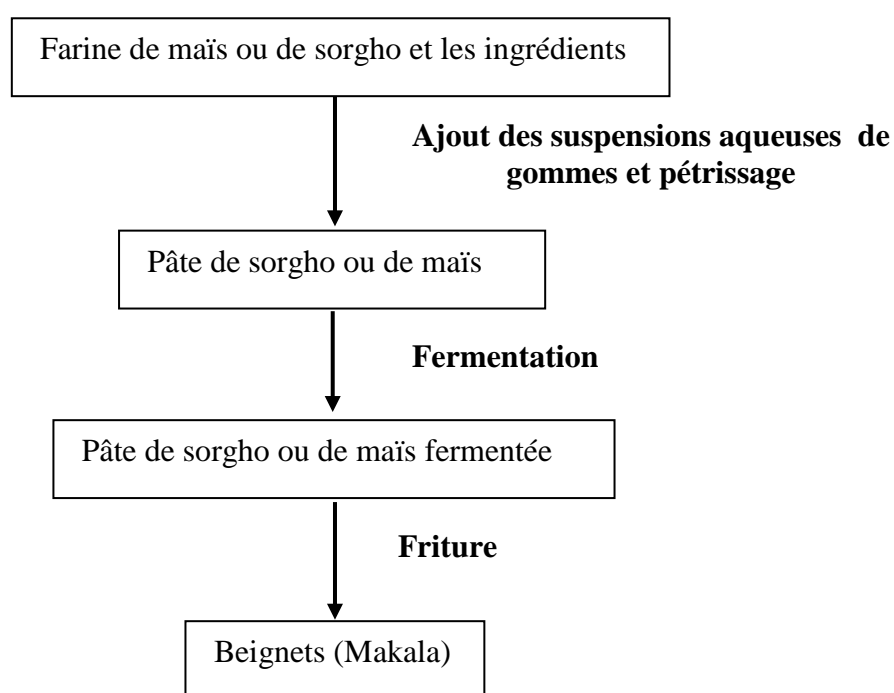


Figure 55 : Diagramme de préparation des pâtes pour l'obtention des beignets

V-2-2-2) Cuisson des pâtes.

5g de pâtes fermentées ont été boullées sur un plateau en inox, introduites dans une marmite contenant 250mL d'huile de coton (marque Dimaor) bouillante à 150°C et laissées à frire pendant environ 5-7min. Le beignet cuit a été retiré à l'aide d'une louche et déposé sur une passoire également en inox pour son égouttage et refroidissement.

V-2-3) Analyses

V-2-3-1) Analyses physico-chimiques et fonctionnelles des farines de céréales et des pâtes

V-2-3-1-1) Analyses chimiques des farines de céréales utilisées

Les teneurs en eau, en cendres, en protéines, en amidons et en lipides des farines ont été déterminées. La teneur en cendres des farines de maïs et de sorgho a été déterminée selon la méthode AOAC (1990). Les protéines des farines ont été dosées par la méthode de Dévani *et al.*, (1989) et les lipides bruts dosés selon UICPA (1979). Les protocoles de ces méthodes sont décrits au chapitre 2.

La teneur en eau (TE) désigne la perte de masse après dessiccation complète. Elle a été déterminée selon la méthode normée (UICPA, 1979) qui consiste à déshydrater environ 2g (M_1) de farine ou de beignet à 105°C dans une étuve isotherme à la pression atmosphérique pendant 24H. Au terme de ce temps, les produits sont refroidis dans un dessiccateur et à nouveau pesés (M_2). La teneur en eau représente la différence de masse des produits avant et après passage à l'étuve (équation 44).

$$TE = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (44)$$

S'agissant de la teneur en amidon des farines de maïs et de sorgho, elle a été déterminée par la méthode polarimétrique d'Ewers modifiée (BIPEA, 1978).

Le principe du dosage de l'amidon selon cette méthode repose sur la mesure du pouvoir rotatoire des composés à carbones asymétriques. La méthode comporte deux déterminations polarimétriques. Dans un premier temps, l'échantillon est hydrolysé à chaud en milieu acide chlorhydrique et le pouvoir rotatoire (P) de l'hydrolysate est mesuré par polarimétrie. Ce pouvoir rotatoire est caractéristique de la totalité des composés à carbone asymétrique présents dans l'échantillon. Dans un second temps, un extrait alcoolique de

l'échantillon, représentatif des composés à carbone asymétrique autre que l'amidon, est hydrolysé dans les mêmes conditions et le pouvoir rotatoire (P') est également lu. Le pouvoir rotatoire correspondant à l'amidon se déduit de la différence entre les deux mesures polarimétriques.

Extraction et dosage

Pour la première détermination, sur 2,5g de farines de maïs ou de sorgho contenues dans une fiole de 100mL, 25mL d'acide chlorhydrique à 25% ont été ajoutés et après agitation du mélange par balancement, 25mL supplémentaires de HCl ont été à nouveau introduits. Ensuite, l'ensemble est porté au bain-marie bouillant pendant 15min au cours desquelles le mélange a été de temps en temps agité énergiquement pour éviter la formation des grumeaux. 30mL d'eau distillée froide ont été ajoutées et le mélange a été laissé à refroidir jusqu'à 20°C. 5mL de solution de Carrez I obtenue par : dissolution dans l'eau distillée de 21,9g d'acétate de zinc $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, purété = 99,5% et 3g d'acide acétique glacial avant de compléter à 100 ml avec de l'eau de Carrez II obtenue également par dissolution dans l'eau distillée 10,6 g de ferrocyanure de potassium $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99,5% et compléter à 100 ml avec de l'eau ont été préparées. Ces solutions ont été successivement ajoutées pour déféquer le mélange. Le volume a été ensuite complété à 100mL après une phase d'agitation d'environ 1min. La solution obtenue a été homogénéisée, filtrée à l'aide d'un papier filtre Whatman de 0.45 μm afin d'obtenir une solution limpide dont le pouvoir rotatoire (P) a été lu au polarimètre de marque Ecumex à l'aide d'un tube polarimétrique de 200mm de longueur.

Pour la deuxième détermination du pouvoir rotatoire (P'), une masse identique de maïs ou de sorgho a été mise dans une fiole de 50mL dans laquelle 20mL d'éthanol à 40% (v/v) a été ajouté. L'ensemble a été incubé à température ambiante pendant une heure avec 4 à 6 agitations énergiques réparties dans le temps pour éviter la formation des grumeaux. Le volume a été ensuite ajusté au trait de jauge avec la même solution d'éthanol. Le mélange a

été homogénéisé et filtré comme la première solution avec un papier Whatman. Dans le filtrat transvasé dans un Erlenmeyer de 100mL gradué, 2.1mL de HCl à 25% a été ajouté et énergiquement agité. Un réfrigérant à reflux a ensuite été monté sur l'Erlenmeyer avant de le mettre dans un bain-marie bouillant pendant 15min. La solution obtenue, transvasée dans une fiole de 100mL a été incubée dans un incubateur de marque Crossio jusqu'à son refroidissement à 20°C. L'extrait a été déféqué de la même façon que pour la première solution. à l'aide de deux solutions de Carrez, ajusté à l'eau distillée, homogénéisé et filtré avant la mesure du pouvoir rotatoire (P') de l'extrait à nouveau incubé à 20°C. La teneur en amidon (TA) a été calculée à partir de la relation suivante (Eq. 45).

$$TA = \frac{2000(P - P')}{[\alpha]^{20^\circ} D} \quad (45)$$

P : pouvoir rotatoire optique en degré d'angle ;

P' : pouvoir rotatoire optique en degré d'angle de substances solubles dans l'éthanol ;

$[\alpha]^{20^\circ}_D$: pouvoir rotatoire spécifique de l'amidon pur.

La valeur numérique admise par convention de la rotation spécifique de la farine de maïs est de +184,4 et celle de la farine de sorgho n'étant pas connue conventionnellement la valeur numérique de +184,0 généralement admise pour un mélange d'amidon des aliments a été utilisée pour les calculs.

V-2-3-1-2) Analyse physique des farines : indice de Zélény

L'indice de Zélény renseigne sur la capacité des protéines d'une farine à former un agrégat en milieu acide. Ce test a été conduit selon la méthode de Pinckney et *al* (1957). Sur 3,2g de farines de maïs ou de sorgho contenues dans un bécher de 100mL, 50mL de mélange acide lactique (de purété 90%) - propanol-2 (de purété 99%) (75 :25) y sont ajoutés et l'ensemble est agité sur un agitateur pendant environ 2 à 3min. Le mélange obtenu est transvasé dans une éprouvette de 100mL et au bout de 5min de repos, le volume des

particules sédimentées a été noté. Au même moment, les teneurs en humidité des farines ont été déterminées par dessiccation infrarouge à 105°C. La valeur d'indice de Zeleny mesurée a été corrigée à 14% d'humidité selon la formule de ces auteurs (eq.46) :

$$IZ_c = IZ_m \times \frac{100-14}{100-H} \quad (46)$$

V-2-3-1-3) Mesure du gonflement de la pâte pendant la fermentation

Pendant les mesures du gonflement des pâtes, l'étude de l'influence de la concentration en gommes incorporées et de la température d'incubation des pâtes ont été prises en compte. A cet effet, pour chaque farine de sorgho ou de maïs, un plan factoriel 2x3x3 a été monté avec 2 qui représente la nature en gommes (*T. cordifolia* et *B. thermifolia*), 3, les concentration en gommes (0,5, et 1,5 et 2,5g/L pour *T. cordifolia* et 5, 8 et 11g/L pour *B. thermifolia*) et 3 températures d'incubation (25, 30 et 35°C). Ces valeurs de températures ont été choisies pour se rapprocher des conditions d'incubation des pâtes à beignets généralement appliquées au niveau local et traditionnel.

20mL des différentes pâtes ont été prélevées à l'aide d'une seringue en plastique de 50mL, transvasées dans une éprouvette de 100mL et l'ensemble a été incubé dans une étuve à porte vitrée (Incucell, Germany) aux températures de consigne égales à 25, 30 et 35°C pour étudier l'influence de la température sur le gonflement de la pâte en fermentation. L'évolution des volumes des pâtes dans l'éprouvette en fonction du temps a été mesurée jusqu'à leur stabilisation du gonflement (figure 55).



(56a)

(56b)

Figure 56: Les pâtes avant (56a) et après (56b) fermentation

V-2-3-1-4) Caractérisation des beignets

V-2-3-1-4-1) Caractérisation physique des beignets

Masse et taille des beignets

La masse des beignets a été déterminée par pesée sur une balance de type Précisa (1/1000^{ème}, Germany) et pour la taille des beignets, leurs diamètres ont été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse. Trois mesures ont été effectuées notamment en horizontal, en vertical et en oblique sur les beignets et les résultats ont été la moyenne des valeurs obtenues accompagnées de leur écartype.

V-2-3-1-4-2) Caractérisation sensorielle des beignets

Il s'agit ici d'un test hédonique qui a été effectué au laboratoire d'analyse sensorielle de l'ENSAI suivant le principe d'une épreuve de classement qui consiste pour une caractéristique donnée à ranger par ordre d'intensité croissante ou décroissante les échantillons présentés simultanément.

Trois beignets de maïs ou de sorgho codés (A, B, et C) et un autre beignet (D) de blé ont été présentés aux sujets. A et B désignent les beignets de maïs ou de sorgho aux gommés

incorporées sous forme d'extrait d'écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*, C le beignet de maïs ou de sorgho préparé sans ajout de gommes.

Lors des analyses sensorielles, il était question pour les sujets constitués de 30 étudiants et de personnel de l'Université de Ngaoundéré de classer ces échantillons de beignets suivant neuf caractéristiques à savoir la tendreté au doigt, le caractère huileux aux doigts, le caractère craquant à la main, le caractère craquant à la bouche, résistance à la mastication, le caractère huileux dans la bouche, la saveur sucrée, la saveur salée, la préférence ou l'acceptabilité. Ces caractéristiques ont été identifiées suite à une enquête préliminaire menée auprès des personnes qui ont l'habitude de consommer les beignets. La fiche ayant permis de conduire cette analyse sensorielle basée sur une épreuve de classement se trouve à l'annexe 2.

Les résultats ont été statistiquement analysés à l'aide du test de Friedman. Ce dernier, correspond à une expérience équilibrée où « n » sujets notent chacun les k produits et l'analyse porte sur les rangs des produits sujet par sujet. Le coefficient de Fischer calculé par le test de Ki carré (χ^2) est donné par l'équation 45 qui exprime l'écart entre la somme des rangs obtenus par chaque produit et la somme des rangs qu'il devrait avoir si tous les produits étaient identiques.

$$F = \frac{12}{nk(k+1)} + \sum_{i=1}^k [R_i - \frac{1}{2}n(k+1)]^2 \quad (47)$$

R_i désigne la somme des rangs affectés au produit i

La comparaison des échantillons de beignets par rapport aux différentes caractéristiques a été effectuée en calculant les coefficients F_c (Eq. 46) correspondant à chaque caractéristique et à les comparer à la valeur « s » de la table de χ^2 à k-1 degré de liberté au niveau 5% (Watts *et al*, 1991).

$$Fc = \frac{12}{nk(k+1)} [R_1^2 + \dots + R_k^2 \frac{1}{2} n(k+1)]^2 \quad (48)$$

A cet égard si :

$F > s$, on décide que les produits sont perçus comme étant différents,

$F < s$, on décide que les produits sont perçus comme étant identiques.

V-3- RESULTATS ET DISCUSSION

V-3-1) Composition chimique des farines de sorgho et de maïs utilisées

Le tableau 23 montre la composition chimique partielle des farines de sorgho et de maïs en comparaison à celle de blé considérée comme farine de référence en panification.

Tableau 23: Composition chimique partielle et indice de Zélény des farines de sorgho et de maïs utilisées

Paramètres chimiques (g/100g/MS)	Farines		
	Maïs blanc (CMS 9015)	Sorgho jaune (SAFRA)	Blé (Balla et al., 1999, Kouébou et al., 2007)
Teneur en eau	7,039 ± 0,140	6,45 ± 0,072	12,9 ± 0,1
Amidons	76,294 ± 1,72	73,194 ± 1,538	70,4 ± 0,1
Lipides	6,77 ± 0,00	5,738 ± 0,00	3,8 ± 0,1
Protéines	11,57 ± 0,3	10,85 ± 1,87	12,0 ± 0,1
Cendres	1,47 ± 0,002	1,44 ± 0,07	0,8 ± 0,0
Indice de Zélény	9,89 ± 0,74	13,71 ± 1,05	38,00 ± 0,30

Les farines de céréales locales se caractérisent par des teneurs en amidon, lipides et minéraux supérieures à celles du blé. Bien que les teneurs en protéines de toutes les trois céréales soient comparables (10 – 12%), il n'en demeure pas moins que les protéines de blé ont une meilleure fonctionnalité panifiable, représentée par un indice de Zeleny élevé. Le questionnement scientifique abordé est de savoir si l'addition de gommes aux farines de maïs et de sorgho est susceptible de relever ou compenser cette faiblesse fonctionnelle.

V-3-2) Influence des gommages de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* sur le gonflement des pâtes de sorgho et de maïs

L'influence de l'addition des gommages sur le gonflement des pâtes de sorgho et de maïs incubées à 25, 30 et 35°C a été étudiée pour des concentrations comprises entre 0 et 2,5g/ L et entre 0 et 11g/L respectivement pour les gommages de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* (figures 57, 58, 59 et 60). Les cinétiques de gonflement des pâtes montrent trois phases. La première, de montée exponentielle du volume de pousse, caractérise une augmentation du volume de CO₂ produit en fonction du temps et indique l'étape proprement dite de fermentation. La deuxième, illustrée par un plateau et caractérisée par l'atteinte du volume maximal de pousse indique l'arrêt de la fermentation. Par contre, la troisième phase qui montre une diminution du volume maximal de pousse, est indicatrice de la perte ou de l'échappement du CO₂ par suite du relâchement de la pâte, incapable de contenir la poussée du gaz. La température d'incubation des pâtes, la nature et la concentration en gommages, apparaissent comme des facteurs de variation du gonflement.

L'augmentation de la température d'incubation de 25 à 35°C accélère la fermentation des sucres par les levures et augmente le volume maximal de pousse.

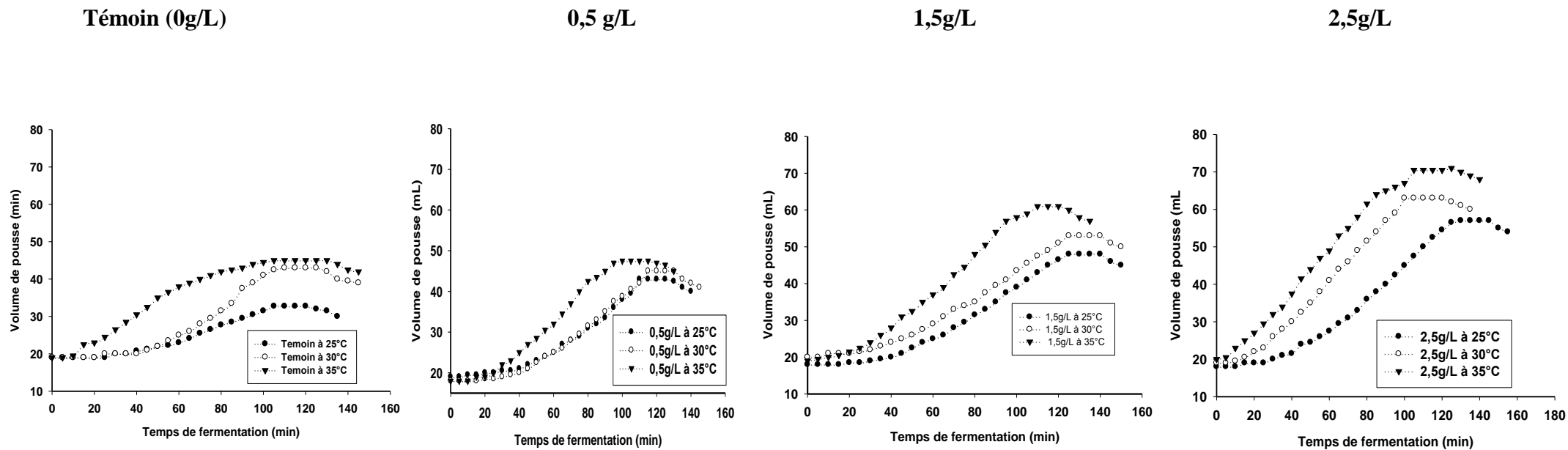


Figure 57: Cinétique de gonflement des pâtes de sorgho incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 0,5; 1,5 et 2,5g/L) en gommes de *T. cordifolia* incorporées

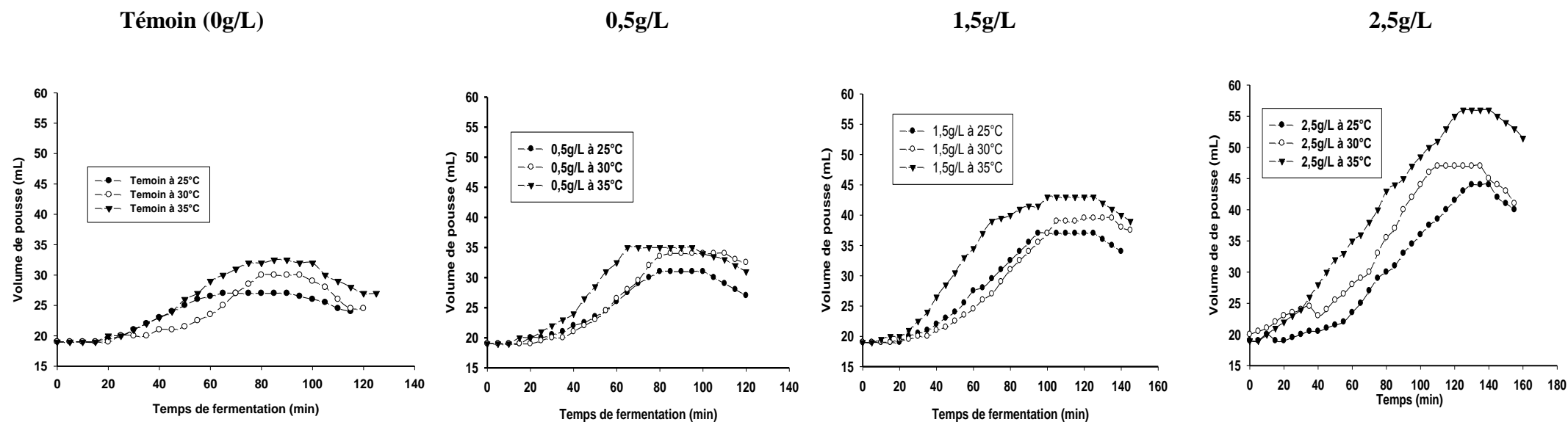


Figure 58 : Cinétique de gonflement des pâtes de maïs incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 0,5; 1,5 et 2,5g/L) en gommes de *T. cordifolia* incorporées

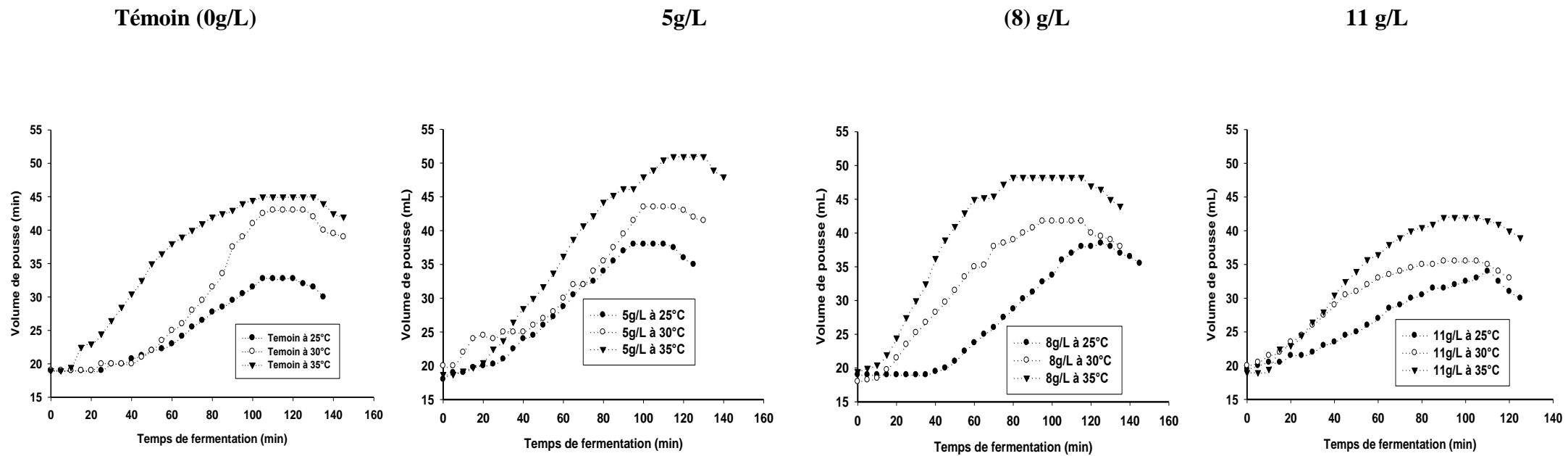


Figure 59 : cinétique de gonflement des pâtes de sorgho incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 5; 8 et 11g/L) en gommes de *B. thermifolia* incorporées

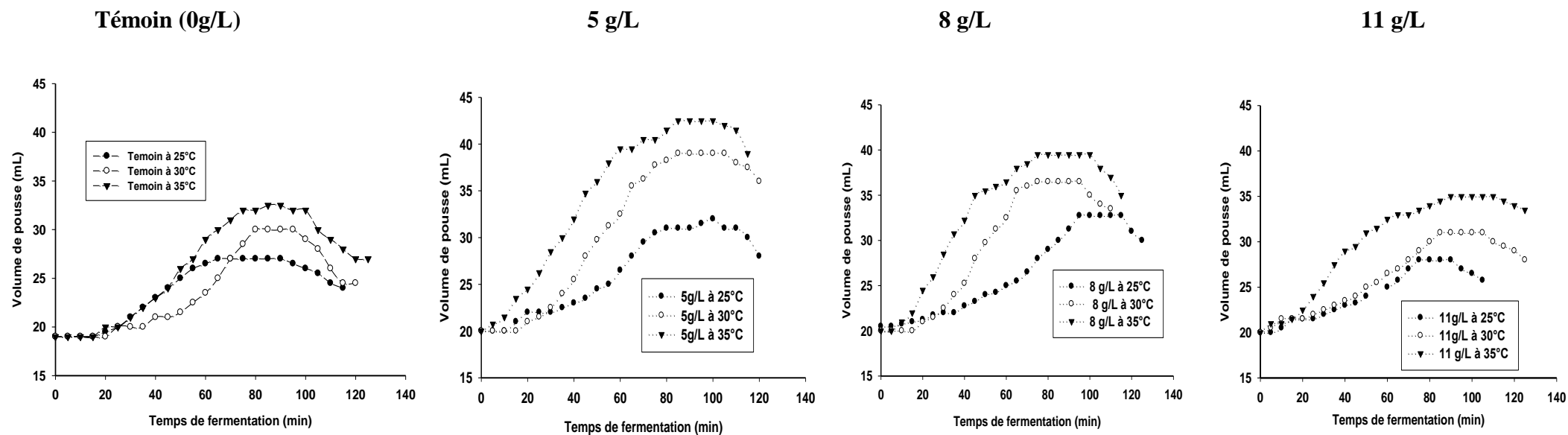


Figure 60: Cinétique de gonflement des pâtes de maïs incubées à 25, 30 et 35°C et en fonction de la concentration (0; 5; 8 et 11g/L) en gommés de *B. thermifolia* incorporées

Au regard des comportements de ces pâtes vis-à-vis des conditions d'incubation, la température de 35°C s'avère la plus adéquate pour incuber les pâtes de maïs et de sorgho en présence de ces deux gommes eu égard au fait que c'est à cette température qu'on obtient le volume maximum de pousse. Avec la gomme de *T. cordifolia*, le gonflement maximal de la pâte est d'autant plus élevé que la concentration de la gomme est élevée ; alors que, dans le cas de *B. thermifolia*, il apparaît une concentration limite (5g/l), au-delà de laquelle le gonflement de la pâte n'augmente plus (tableau 24 et figures 59 et 60). Ce comportement serait lié à la différence au niveau de la structure et le poids moléculaire de ces gommes, signalée au chapitre 4 et pourrait être la conséquence d'un nombre plus élevé de groupements hydrophiles sur les chaînes de *T. cordifolia*.

Tableau 24 : Volume maximal de pousse des pâtes à base de sorgho et de maïs en fonction de la nature et de la concentration en gommes

Natures et concentration en gommes		Volume maximal de pousse (mL)	
Nature gommes	Concentration gommes (g/L)	Sorgho	Maïs
<i>T. cordifolia</i>	0	42,116 ± 1,04 ^d	32,75 ± 0,00 ^g
	0,5	47,166 ± 0,76 ^c	35,50 ± 1,15 ^g
	1,5	57,67 ± 0,57 ^b	42,00 ± 0,00 ^f
	2,5	70,666 ± 0,26 ^a	56,00 ± 1,32 ^e
<i>B. thermifolia</i>	0	42,116 ± 1,04 ^j	32,75 ± 0,00 ^m
	5	50,83 ± 0,28 ⁱ	42,50 ± 0,00 ^k
	8	48,25 ± 0,00 ⁱ	39,13 ± 0,79 ^l
	11	41,75 ± 0,57 ^j	35,00 ± 0,00 ^m

a, b, c... Les valeurs inscrites dans la même colonne pour les gommes de *T. cordifolia* ou de *B. thermifolia* affectées de la même lettre à droite et en exposant ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%.

Généralement, le caractère hautement hydrophile des gommes agit en modifiant les propriétés rhéologiques de la pâte. De ce fait, au regard des propriétés viscoélastiques de type gel et avec un seuil d'écoulement que possède la gomme de *T. cordifolia* par rapport à celles de *B. thermifolia* (Cf. figures 46a, chapitre III), elle aurait l'aptitude de conférer à la pâte une forte extensibilité. Cette dernière contribuerait à une augmentation de la résistance de la pâte et par conséquent du pouvoir gonflant avec la concentration de ladite gomme.

Pour le cas de *B. thermifolia*, la présence d'une concentration limite vis-à-vis du gonflement de la pâte serait le résultat de son comportement visqueux et élastique (Cf. figure 46b, chapitre III). En, effet, au fur et à mesure que la concentration en gommes de *B. thermifolia* incorporées à la farine augmente, la viscosité de la pâte devient de plus en plus élevée, ce qui rend la pâte moins extensible et par conséquent sous l'effet de la pression du CO₂, la pâte s'éclate rapidement. Cette faible extensibilité et la forte compacité de la pâte qui contribuent à la diminution du pouvoir gonflant pourraient également s'expliquer par l'hypothèse de Guarda et *al.*, 2004 et Shalini et Laxmi, 2007 qui stipule que les gommes peuvent aussi agir en augmentant la rigidité de la pâte qui s'accompagne d'une diminution du gonflement des granules d'amidon. Des résultats similaires ont été trouvés par Rossel et *al.*, (2001a) et Tavakolipour et Kalbasi-Ashtari (2007). Ces auteurs ont montré que l'incorporation d'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et de carboxyméthylcellulose respectivement aux farines de blé espagnol et de variété Sorkheh (Iranien) améliore le gonflement des pâtes pendant la fermentation et que le taux de gonflement obtenu est fonction de la variété du blé et de la concentration en gommes incorporée. Par contre, l'incorporation aux mêmes farines des gommes d'hydroxyméthylcellulose, d'alginate et de xanthane au-delà des valeurs de concentrations limites respectivement égales à 0,1%, 0,2% et 0,5%, n'induit aucune augmentation du gonflement maximal des pâtes, qui ont, dans ces conditions, plutôt tendance à s'affaïsser.

V-3-3) Taille, masse et teneur en eau des beignets

Le tableau 25 montre la taille, la masse et la teneur en eau des beignets de sorgho et de maïs intégrant les gommes de *B. thermifolia* et *T. cordifolia*.

Tableau 25: Taille (diamètre), masse et teneur en eau des beignets intégrant 2,5 et 8g/L d'extraits de gommes de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* respectivement

Maïs			
Beignets	Diamètre	Masse (g)	Teneur en eau (g/100gMS)
Maïs / Extrait <i>B. thermifolia</i>	2,30 ± 0,01 ^b	3,38 ± 0,08 ^d	24,86 ± 0,12 ^h
Maïs / Extrait <i>T. cordifolia</i>	2,70 ± 0,18 ^a	3,06 ± 0,06 ^c	23,87 ± 0,32 ⁱ
Maïs / Témoin	1,97 ± 0,11 ^c	2,44 ± 0,14 ^f	21,68 ± 0,18 ^j
Blé	2,61 ± 0,11^a	3,21 ± 0,06^d	29,63 ± 0,08^g
Sorgho			
Sorgho / Extrait <i>B. thermifolia</i>	2,41 ± 0,31 ^b	3,22 ± 0,08 ^d	24,29 ± 0,11 ^h
Sorgho / Extrait <i>T. cordifolia</i>	3,36 ± 0,07 ^a	2,95 ± 0,06 ^{de}	25,08 ± 0,11 ^g
Sorgho/ Témoin	2,10 ± 0,02 ^c	2,24 ± 0,07 ^e	18,44 ± 1,05 ⁱ
Blé	2,61 ± 0,21^b	3,31 ± 0,06^d	29,63 ± 0,08^f

L'addition des gommes de *B. thermifolia* et *T. cordifolia* aux farines de sorgho ou de maïs contribue à une augmentation de la taille, de la masse et de la teneur en eau des beignets. Les beignets de maïs intégrant les gommes de *T. cordifolia* ont présenté une taille comparable à celle des beignets de blé, tandis que ceux de sorgho contenant les mêmes gommes ce sont avérés plus gros que ces derniers. De même, les faibles teneurs en eau des beignets de maïs ou

de sorgho par rapport au beignet de blé se justifieraient par leurs caractères craquants aux doigts et croustillants dans la bouche tels que décrits par les panélistes (Cf paragraphe V-3-4).

V-3-4) Appréciations sensorielles des beignets

L'évaluation sensorielle des beignets obtenus montre que par rapport aux beignets témoins de maïs ou de sorgho, l'incorporation des gommes de *T.cordifolia* ou de *B. thermifolia* modifie les caractéristiques sensorielles des beignets (figures 6a et 6b). La nature des gommes est un des facteurs de variation des caractéristiques sensorielles de ces beignets. Le test de Friedman confirme une différence significative ($F > 9,49$ à 5%) entre les beignets pour toutes les caractéristiques évaluées à l'exception des saveurs salée et sucrée des beignets de maïs ($F < 9,49$ à 5%) (Tableau 26). En effet, par rapport aux beignets témoins de sorgho, l'addition des gommes, d'une part, augmente la tendreté et la préférence et, d'autre part, diminue les caractères craquant aux doigts, croustillant à la bouche, résistant à la mastication, ainsi que la saveur salée des beignets. Quant aux beignets de maïs, l'addition des gommes contribue également à l'amélioration perçue de la tendreté, de la saveur salée et de l'acceptabilité. Par contre, cette addition se traduit par la baisse des caractères huileux et craquant aux doigts, croustillant et huileux à la bouche et résistant à la mastication.

Dans l'ensemble, les beignets de maïs ou de sorgho produits en présence des gommes de *T. cordifolia* ou de *B. thermifolia* ont reçu par rapport aux beignets témoins, une meilleure acceptabilité de la part des panélistes. Au regard des résultats obtenus, on peut considérer que les beignets de maïs intégrant la gommes de *T.cordifolia* sont appréciés au même titre que les beignets de blé, dans la mesure où il n'apparaît aucune différence significative ($P \leq 0,05$) entre ces différents beignet du point de vue de leur acceptabilité sensorielle.

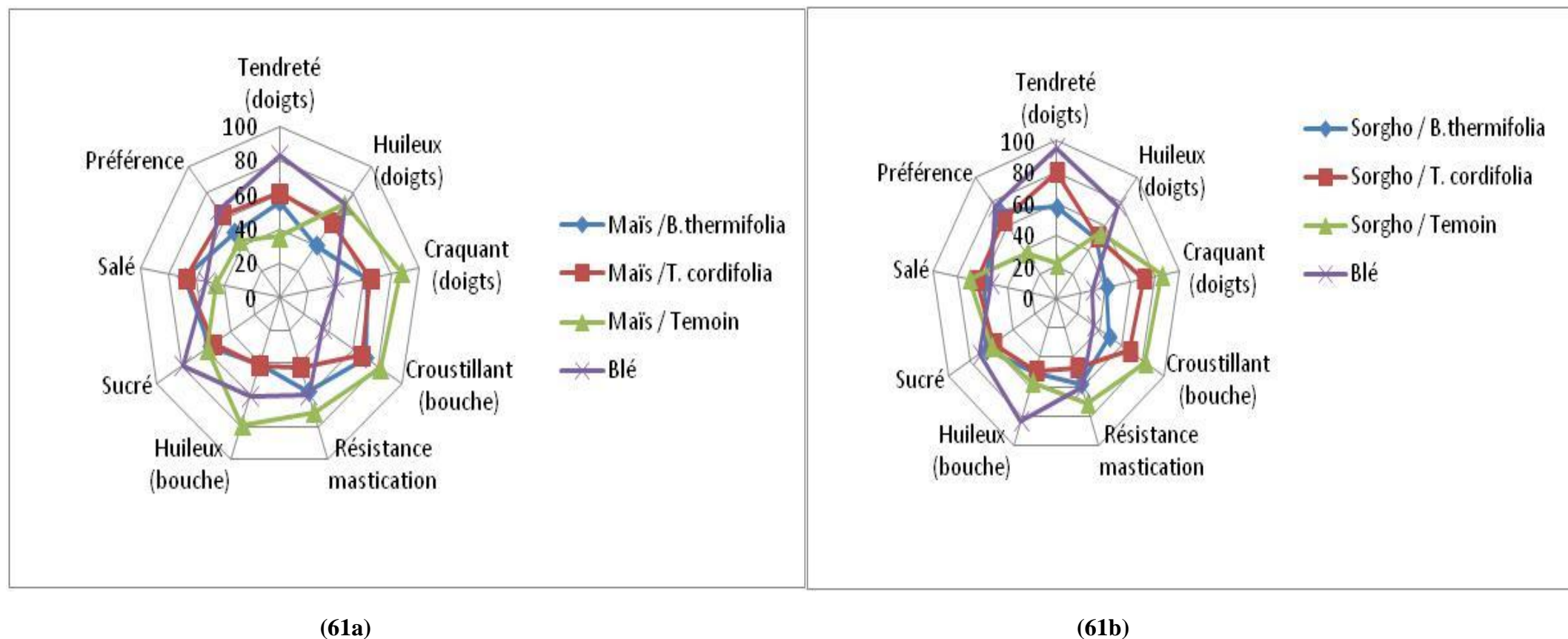


Figure 61 : Profils sensoriels des beignets de maïs (61a) et de sorgho (61b) intégrant les gommés en comparaison aux beignets témoins de ces céréales et de blé

Tableau 26 : Constantes de Friedman calculées des différentes caractéristiques sensorielles des beignets de maïs et de sorgho

Caractéristiques sensorielles	Constantes F		S à 5%	Observations	
	Beignets maïs	Beignets sorgho		Beignets maïs	Beignets sorgho
Tendreté aux doigts	40,60	79,64	9,49	différents	différents
Caractère huileux aux doigts	31,58	13,64	9,49	différents	différents
Caractère craquant à la main	22,06	44,26	9,49	différents	différent
Caractère craquant à la bouche	16,6	19,48	9,49	différents	différents
Résistance à la mastication	15,24	15,24	9,49	différents	différents
Caractère huileux dans la bouche	12,26	13,84	9,49	différents	différents
Saveur sucrée	4,38	10,08	9,49	identiques	différents
Saveur salée	0,7	20,62	9,49	identiques	différents
Préférence	13,1	31,58	9,49	différents	différents

V-4) CONCLUSION PARTIELLE

L'incorporation des gommes de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* aux farines de sorgho et de maïs améliore significativement le gonflement des pâtes et les caractéristiques physiques et organoleptiques des beignets. Les beignets de maïs intégrant la gomme de *T. cordifolia* sont appréciés sur le plan organoleptique au même titre que les beignets de blé. A cet égard, les gommes de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* porteraient un potentiel de valorisation en panification.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La caractérisation physico-chimique et fonctionnelle des gommages hydrocolloïdes des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* met en évidence les constats suivants :

- les polysaccharides, avec des teneurs supérieures à 50%, constituent les espèces chimiques les plus abondantes des écorces de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia*.
- Du point de vue structural, ces polysaccharides constituent une trame de haute masse moléculaire dont les principales composantes sont le galactose, le rhamnose et deux acides uroniques (acides galacturonique et glucuronique). Cette composition est comparable dans les deux écorces qui diffèrent toutefois par l'absence de galactose dans celles de *B. Thermifolia* et par des proportions respectives des différents composants chimiques. Par ailleurs, les gommages de *T. cordifolia* sont de masse moléculaire environ deux fois plus grandes que celles de *B. thermifolia*.
- Ces gommages polysaccharidiques sont responsables des propriétés d'épaississement développées par les extraits des écorces en solution
- le séchage des écorces à une température inférieure à 70°C n'affecte pas les propriétés de leurs gommages indiquant que l'utilisation fonctionnelle des écorces reste valable que celles-ci soient fraîches ou séchées
- Les extraits aqueux des gommages des deux écorces ont un comportement rhéofluidifiant et viscoélastique (de type gel pour *T. cordifolia*), non thixotrope et avec un seuil d'écoulement. Ce qui justifie leur comportement épaississant et gélifiant en solution aqueuse. Ce comportement est plus marqué dans les gommages de *T. cordifolia* que dans les gommages de *B. thermifolia*. Le rayon de giration élevé des gommages de *T. cordifolia* traduit cette différence.

- Ce comportement qui varie en fonction de la nature saline, est optimum dans les conditions suivantes :

-entre 0,23 et 0,24 g de gomme de *T. cordifolia* /100 ml de solution saline de concentration comprise entre 0,32 et 0,53M, de pH entre 5,27 et 6,21 avec des températures entre 14 et 21,5°C ;

-et entre 0,37 et 0,53g de gommes de *B. thermifolia* /100ml de solution saline de concentration comprise entre 0,1 et 0,52M, de pH entre 4,66 et 6,0 avec des températures entre 12 et 25,5°C

- L'incorporation d'extraits de *T. cordifolia* et *B. thermifolia* dans la farine de maïs ou de sorgho, améliore le gonflement des pâtes à beignet de maïs et de sorgho.
- Les beignets de maïs intégrant la gomme de *T. cordifolia* sont appréciés sur le plan organoleptique au même titre que les beignets de blé.

Ces résultats confirment que ce sont les propriétés des gommes polysaccharidiques de *T. cordifolia* et de *B. thermifolia* qui sont à la base des diverses utilisations ménagères de leurs écorces. La grande taille moléculaire de ces gommes, manifestée notamment par leurs rayons de giration relativement élevés, leur caractère ionique, les niveaux de viscosité comparables voir supérieur à celle de certaines gommes du commerce à l'instar de la gomme arabique (*Acacia senegal*), de la gomme karaya (*Sterculia striata*) et de la gomme xanthane témoignent d'un potentiel de valorisation dans un large champ d'applications technologiques.

Toutefois, la maîtrise de ce potentiel exige une connaissance plus approfondie des gommes et de leurs propriétés. Cet approfondissement porte notamment sur :

- ❖ La configuration et la conformation de ces polymères ; ce qui contribuerait à apporter des informations utiles sur la relation entre la structure et la fonctionnalité des macromolécules ;

- ❖ L'étude du potentiel de gélification des gommés. Ce questionnement s'appuie sur le fait que la charge ionique des gommés et la persistance des ions métalliques dans leur trame moléculaire, laisse supposer une possibilité de constitution d'un réseau tridimensionnel inhérent à la formation de ponts métalliques entre les sites ioniques des macromolécules. L'effet des ions dans la manifestation de la viscosité des gommés justifie cette hypothèse.

La mise en œuvre de ces perspectives est de nature à mieux ouvrir les opportunités d'application des gommés, notamment dans diverses voies technologiques telles qu'en panification, en charcuterie, en pharmacie (encapsulation des médicaments) en environnement (traitement des eaux et des effluents domestiques et industriels).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Alistair M. S.** (1995). Food polysaccharids and their applications. 270 Madison Avenue, New York, 10016. pp 139-205.
- Alistair M. S., & Shirley C. C.** (1995). Gums and mucilages. In: Alistair M. S., Food polysaccharids and their applications. 270 Madison Avenue, New York, 10016. pp 377-438.
- Amin A. Mat., Ahmad A. S., Yin Y. Y., Yahya N., & Ibrahim N.** (2007). Extraction, purification and characterization of durian (*Durio zibethinus*) seed gum. *Food Hydrocolloids* 21, 273-279.
- Anderson, D. M. W., & Wang, W.** (1991). Characterization of gum Arabic (*Acacia senegal*) samples from Uganda. *Food Hydrocolloids*, 5, 297-306.
- Anderson, D. M. W., & Weiping W.** (1992). Gum Arabic (*Acacia Senegal*) From Uganda: Characterization, NMR spectra, amino acid composition and gum/oil cationic relationship. *International Tree Crops Journal*, 7, 167-179
- Andrade E.** (1930). *Nature*, **125**, 309.
- AOAC** (1990). Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists, 14th edn, ed. Sydney Williams. *Association of Analytical Chemists. Inc., USA*.
- Auffret Y., Roux D. C. D., El Kissi N., Caton F., Dunstan, D. E., Pignot-Paintrand I., Nishiyama Y., & Rochas C.** (2009). Ecoulement et non écoulement d'une phase lamellaire chargée. *Rhéologie, Vol. 16*, 25-34.
- Balla A., Blecker C., Oumarou M., Paquot., & Deroane C.** (1993). Mise au point de pains composites à base de mélanges farines de sorgho-blé et analyse texturale. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 3 (2), 69-77
- Baravian C., Lalante A. & Parke A.** (2002). Vane rheometry with a large, finite gap. *Appl. Rheol.* 12 81-87
- Bearce W. H.** (1965). J. Org. Chem. 30, 1613; In the Introduction to Polysaccharids Chemistry, Danishefky Royle, Whistler and F.A. Bettelheim, editors (1970) Carbohydrates Chemistry and Biochemistry 2nd edition Vol.2A (1970): Word Pigmon and Derec Harton Academic Press, New-York and London.
- BIPEA** (1978). Collection of analysis methods from Europeans Community, pp. 29-31
- Borsali R., Vilgis T.A., Benmouna M.** (1992). Viscosity of weakly charged polyelectrolyte solutions: the mode-mode coupling approach. *Macromolecules*, 25, 5313-5317.
- Bouveng H. O., Garegg P. J. & Lindberg B.** (1958). *Acta Chem. Scand.*, 14, 742 (1960).

- Brummer Y., Cui W. & Wang Q.** (2003). Extraction, purification and physiochemical characterization of fenugreek. *Food Hydrocolloids*, 17, 229-236.
- Busson F.** (1965). Plantes alimentaires de L'Ouest africain, étude Botanique, Biologique et chimique 315p.
- Candau S. J., Hirsch E. Zana R.** (1985). Light scattering investigation in the behavior of semidilute aqueous micellar solutions of cetyltrimethylammonium bromide. Analogy of semidilute of polymer solutions *Journal of Colloids and interface Science*, 105, 520 – 528.
- Cawley R. W.** (1964). The role of wheat flour pentosans in baking: effect of added flour pentosans and other gums on gluten-starch loaves. *J. Sc. Food Agric.* 15, 834-838.
- Champetier G. et Monnerie L.** (1969). Introduction à la Chimie macromoléculaire. Edition Masson et C^{ie}. Paris.
- Chevassus A. S., Favier J.C. & Joseph Orstom A.**(1976). Technologie traditionnelle et valeur nutritionnelle des bières de Sorgho au Cameroun. Cahier de Nutrition et de Diététique, Vol. 11, Fasc. 2. Yaoundé, Cameroun, 09p.
- Chikamai, B. N., & Banks, W. B.** (1993). Gum Arabic from *Acacia Senegal* (L) wild in Kenya. *Food Hydrocolloids*, 7, 521-534.
- Christianson, D. D., Gardner, H. W., Warner, K., Boundy, B. K., & Inglett, G. E.** (1974). Xanthan gum in protein-fortified starch bread. *Food technology*, 28 (6), 23-29.
- Collard, C., Andreu, P., Martinez, J. C., & Armero, E.** (1999). Optimization of hydrocolloids addition to improve wheat bread dough functionality: A response surface methodology study. *Food hydrocolloids*, 13, 467-475.
- Couarraze G. & Grossiord J.L.** (2000). Initiation à la Rhéologie. 3^{ème} édition. France, Paris, 300p.
- Coussot P. & Ancy C.** (1999). Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP, Sciences ; Parc Activités de Courtaboeuf, ULIS, Cedex, France, 281p.
- Crank, J.** (1975). Mathematics of diffusion; Oxford University Press: London.
- Dagorn-Scaviner C. Gueguen J. & Lefebvre J.** (1987). Emulsifying properties of pea globulins as related to their adsorption behaviours. *Journal of Food Science*, 52(2), 335-341.
- Dakia A. P., Whathelet B. & Paquot M.** (2010). Influence de la teneur en galactose sur les interactions moléculaires et sur les propriétés physico-chimiques des galactomannanes en solution. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 14 (1) 313-223.

- Danishefky R. W. & Bettelheim F.A** (1970). The Introduction to Polysaccharids Chemistry. In the : carbohydrates Chemistry and biochemistry *2nd edition Vol.2A* (1970) editors: Word Pigmon and Derec Harton Academic Press, New-York and London.
- Davidou, S., Le Meste, M., Debever, E., & Bekeart, D.** (1996). A contribution to the study of staling of white bread: Effect of water and hydrocolloids. *Food hydrocolloids*, 10, 375-383.
- De Brito A. C. F., Sierakowski M. R., Reicher F., Feitosa J. P. A. & De Paula R. C. M.** (2005). Dynamic *rheology study of Sterculia striata* and karaya polysaccharids in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, (19), 861 – 867.
- De Gennes P. G.** (1979). Scaling concept in polymer physics. Ed. Cornell University press, Ithaca, New York.
- De Man J. M.** (1990). Principles of Food Chemistry. 2nd Edition. AVI. Publishers. 469p.
- De Paula, R.C.M., & Rodrigues, J.F.** (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale L.* *Carbohydrate Polymers*, 26, 171-181.
- Delort-Laval J.** (1971). Traitement thermique et qualité des protéines de soja. VIII :sensibilisation de trios espèces animales (rat, porc et poulet) et des divers tests biochimiques à l'intensité de la cuisson du tourteau. *An. Zoo-Tech...20 (1)* : 75-86.
- Des Cloiseaux J.** (1975). Lagrangien theory of polymer solutions at intermediate concentrations. *J. Phys (Paris)*, 36 – 281.
- Dickinson E.** (1991). Food polymers, gels and colloids, Royal Society of Chemistry, Special publication n° 82, Cambridge.
- Doi M. & Edwards S. F.** (1986). The theory of polymer dynamics. International series of monographs on physics. (73). Oxford University Press Inc, *New York, USA*. 386p.
- Doublier J. L. & Launay B.** (1974). Propriétés rhéologiques des solutions de gommes Guar-Dechema Monographien, 77, 197-210.
- Doublier J. L. Lisch J.M. & Launay B.** (1975). Agent de textures alimentaires: épaississants et gélifiants. APRIA- C.D.I.U.P.A 35, rue du Général Foy 75008 Paris. 69p
- Dupriez & De Leener P.** (1987). Jardins et vergers d'Afrique. Collection Terre et Vie. Edition, l'Harmattan. Apica, ENDA, CTA 354p.
- Esquenet (2003).** Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et sémi-rigides et polysaccharides associatifs. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 220p.

- Eyring H.** (1935). *J. Chem. Phys.*, 3, 107
- Favier J. C., Ireland-Ripert J. Toquec. Feinberg M** (1996). Répertoire générale des aliments, 2^{ème} édition, Inna Cnva, Tec. et Doc., Lavoisier, Paris.
- Fischer E. H.. Stein E. A.** (1961). DNS colorimetric Determination of Available Carbohydrates in foods. *Biochemical Preparations*; 8: 30 – 37.
- Fontanille M. et Gnanou Y.** (2002). Chimie et Physico-chimie des polymères. Edition, Dunos, Paris.
- Garcia-Ochoa F., & Casas, J. A.** (1992). Viscosity of locust bean (*Ceratonis siliqua*) gum solutions. *Journal of Science of Food and Agriculture*, 59, 97-100.
- Guarda, A., Rossel, C. M., Bendito, C., & Galotto, M. J.** (2004). Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. *Food Hydrocolloids*, 18, 241-247.
- Glicksman M.** (1969). Gum technology in the food industry. Academic Press, New York. 555p.
- Glicksman, M., & Sand, R. E.** (1973). Gum arabic, Industrial Gums. In S. Alistair (Ed.), *Food polysaccharids and theirs applications* 2nd ed., pp. 377-438. New York.
- Glicksman M.** (1982). Functional properties of hydrocolloids. In: Glicksman M. (ed): Food Hydrocolloids. CRS Press, Boca Raton, Florida. (V.1), pp.47-99.
- Green H.S** (1952). Thermomolecular theory of fluids, Interscience, New York.
- Grubben G.J.H & Denton O.A** (2004). Ressources végétales de l’Afrique tropicale 2. légumes [traduction de plan : Ressources of Tropical Africa 2. Vegetables, 2004]. Fondation.
- Guarda, A., Rossel, C. M., Bendito, C., & Galotto, M. J.** (2004). Different hydrocolloids as bread improvers and antistaling agents. *Food Hydrocolloids*, 18, 241-247.
- Guguen J., Lefebvre J. & Dagorn-Scaviner C.** (1988). Propriétés d’adsorption des globulines de pois et propriétés émulsifiantes. Les cahiers de l’ENSBANA, n° 6, pp. 105-117.
- Harris P.** (1990). Food Gels, Elsevier Applied Science, Baking
- Huebner F. R. & Wall J. S.** (1979). Polysaccharides interactions with wheat proteins and flour doughs. *Cereal Chem.* 56 (2), 68-73.
- Huggins** (1942). J. Ass. Hem. Doc. (1942). 64, pp 2716- 2718
- Janaki B. and Sashidhar R. B.** (1997). Physico-chemical analysis of gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): a potential food additive. *Food Chemistry* 61, 231-236
- Joshi H., & Kapoor, V. P.** (2003). *Cassia grandis* Linn seed galactomannan: Structural and crystallographical studies. *Carbohydrate Research*, 338, 1907-1912.

- Jones R. W. & Erlander S. R.** (1967). Interaction between wheat protein and dextrans
Cereal Chem. 44, 447-456.
- Jongh G.** (1961). The formation of dough and bread structure. The ability of starch to form structures and improving effect of glyceryl monostearate. *Cereal Chemistry*, 38, 140.
- Jongh G., Slim T., & Greve H.** (1967). Teig und Brot sun stärke obne kleber. *Brot und Geback* 9, 165. In Kim J. C. & De Ruiter D. (1978). Bread from non-wheat flour. *Food Technology*, 22, 55-66.
- Jongh G., Slim T., & Greve H.** (1968). Bread without gluten. *The Bakers Digest*, June, 24-29. In: Ndjouenkeu R (1995). Functional properties of some local African food hydrocolloids, Ph.D. *dissertation*, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria, 165p.
- Harris P.** (1990). Food Gels, Elsevier Applied Science, Baking
- Huebner F. R. & Wall J. S.** (1979). Polysaccharides interactions with wheat proteins and flour doughs. *Cereal Chem.* 56 (2), 68-73
- Kahane R., Temple L., Brat P. et De Bon H., 2005.** Les légumes feuilles des pays tropicaux : diversité, richesse économique et valeur santé dans un contexte très fragile. Colloque Angers 7-9 Septembre 2005-03-14.
- Kim J. C. & De Ruiter D.** (1968). Bread from non-wheat flour. *Food Technology*, 22, 55-66.
- Kim S. K. & D'Appolonia B. L.** (1976). Note on a simplified procedure for the purification of Wheat flour pentosans. *Cereal Chem.* 53 (6), 871-873.
- Kolawole O.M., Oguntoye S.O., Agbede O. & Olayemi A.B.** (2007). Studies on the efficacy of *Bridelia ferruginea* benth bark extract for domestic wastewater treatment. *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*. 21 (2) pp 505-211.
- Kouébou C. P., Wassouo A. C., Aboubakar D. A. K., Thé C., Kaméni A., & Mbofung C. M. F.** (2005). Effects of wheat flour replacement, maize cultivar and fermentation time on the characteristics of makala, a Cameroonian fried dough product. In Badu-Apraku B., Fakorede M.A.B., Lum A.F., Menkir A., & Oudraogo M. (2007). Demand-driven technologies for sustainable maize production in West and Central Africa. Proceedings of the fifth biennial regional maize workshop, IITA-Cotonou, Benin, 3-6 May, 2005. WECAMAN/IITA, Ibadan, Nigeria, 515p.
- Kraemer (1938).** Ind., Eng. Chem. 30, pp 1200 – 1203
- Kulp K., Hepburn F. N., & Lehmann T. A.** (1974). Preparation of bread without gluten. The Baker's Digest, 34-38.
- Larousse** (1984). Grand Dictionnaire Encyclopédie complète. Volume 6, Tome 6. Indécent à Mante. Edition complète. Librairie Larousse. 1087p.

- Lin & Huang A. S.** (1993). Chemical composition and some physical properties of a water-soluble gum in taro (*Colocasia esculenta*). *Food Chemistry*, 48, 403-409.
- Lopez, E.** (1996). Organisation et stratégies des petites entreprises agroalimentaires à Maroua (Nord-Cameroun). Thèse de Doctorat, Université de Paris X-Nanterre, France, 362p.
- Lorient D. & Colas B.** 1988). Propriétés des protéines aux interfaces : Relations avec les propriétés émulsifiantes et moussantes. Les cahiers de l'ENS-BANA ; n° 6, pp 33-47.
- Lorient D., Colas B. & Lemeste M.** (1988). Propriétés fonctionnelles des macromolécules Alimentaires ENS-BANA. pp 48-76.
- Maïs J. C. & Madernt M.** (1993). Botanique systématique des Angiospermes en Afrique sahelienne soudanienne, Guinéenne C.E.R.D.I. Sénégal Ecole Nationale des cadres ruraux ENCR pp 32-40.
- Macosko C. W.** (1994). Rheology, principles, measurements and applications. *United States of America*, 472p.
- Mat B. Z. & Zainiah A. R.** (1995). Rheological properties of cashew gum. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 29, N°1, pp 25-27.
- Medina-Torres L., Brito-De La Fuente E., Torrestiana-Sanchez B. & Katthain R.** (2000). Rheological properties of mucilage gum (*Opuntia ficus indica*), *Food Hydrocolloids*, 14, 417-424.
- Meer, W.** (1980). In R.L. Davidson, Handbook of water-soluble gums and resins, New-York: McGraw-Hill (Chap.8, p-9, Chap.10, pp.4-6).
- Mettler, E., & Seibel, W.** (1993). Effect of emulsifiers and hydrocolloids on whole wheat bread quality: A response surface methodology study. *Cereal chemistry*, 70, 373-377.
- Moll M. & Moll N.** (1998). Additifs alimentaires et auxiliaires Technologiques. *Dunod*, Paris. pp 103-127.
- Moore, W. R., & Brown, A. M.;** (1959). *J.C. Colloid Sci.* 14, 1.
- Moore, W. R., & Murphy M.** (1962). *J. Polymer Sci.* 56, 519.
- Moore, W.R., & Fort, R. J.** (1963). *J. Polymer Sci. A1*, 929..
- Moore, W. R., & Saito, K.** (1965). *European Polymer J.* 1, 173
- Morley R. G.** (1984). Utilisation of hydrocolloids in formulated foods. In: Philips G. O. Wedlock D. J. and Williams P. A. (eds): Gums and Stabilisers for the food Industry. Pergamon Press. Oxford. (V.2), pp 211-239.

- Morris E.R., Cutler A. N., Ross-Murphy S. B., Rees D. A., & Price J. (1981).** Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, 1, 5-21.
- Morris E. R. (1990a).** Industrial hydrocolloids. In: Bloor D. M. and Wya-Jones E. (ed): The structure, Dynamics and Equilibrium properties of colloidal systems, *Kluver Academic Publishers* pp. 449-470.
- Morris E. R. (1984).** Rheology of hydrocolloids. In Phillips G.O., Wedlock D. J., and Williams P. A. (eds). Gums and Stabilisers for the food Industry. Pergamon Press, Oxford. (V, 2), pp. 57-78.
- Morris E. R., Cutler, A. N., Ross-Murphy, S. B., Rees, D. A., & Price, J. (1981).** Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymer*, 1 (1), 5-21.
- Morris E. R. (1990a).** Industrial hydrocolloids. In: Bloor D. M. and Wya-Jones E. (ed): The structure, Dynamics and Equilibrium properties of colloidal systems, Kluver Academic Publishers pp. 449-470.
- Morris E. R. (1990b).** Shear thinning of "Random coil" polysaccharides: characterisation by two parameters from a simple linear plot. *Carbohydrate Polymers*, 13, 85-96.
- Morton S. (1988).** Bread without wheat. FAO report, November 1988. In: Ndjouenkeu R. (1995), Functional properties of some local African food hydrocolloids. *Ph.D dissertation*, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria, 165p.
- Ndjouenkeu, R., Mbofung, C.M.F., & Etoa F.X. (1989).** Etude comparative de quelques techniques de transformations du maïs en farines dans l'Adamaoua. *Céréales en régions chaudes. Aupelf-Uref, Ed John Libbey Eurtext*, Paris, pp. 179-186.
- Ndjouenkeu R. & Akingbala J. O. (1991).** Extraction et étude de quelques propriétés fonctionnelles des gommes d'origine végétales (en vue de leur utilisation en panification) : Résultats préliminaires. *Biosciences Proceeding*, 2 261-267.
- Ndjouenkeu R (1995).** Functional properties of some local African food hydrocolloids. Ph.D dissertation, University of Ibadan, Ibadan, Nigeria, 165p.
- Ndjouenkeu R., Akingbala J. O., Richardson R. K., & Morris, E. R., 1995.** 'Weak gel' properties of kolan flour from *Belschmiedia* sp. A traditional food thickener from tropical west Africa. *Food hydrocolloids*, 9(3), 165-172
- Ndjouenkeu R., Goycoolea F. M., Morris E. R., & Akingbala J. O., 1996.** Rheology of okra (*Hibiscus. esculentus* L) and dika nut (*Irvingia gabonensis*) polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 29, 263-269.

- Ndjouenkeu R., Akingbala J. O., & Oguntimein G. B.**, 1997. Emulsifying properties of three African food hydrocolloids: okra (*Hibiscus esculentus*), dika nut (*Irvingia gabonensis*), and khan (*Belschmiedia* sp.). *Plant Foods for Human Nutrition*, **51**, 245–255
- Nedonchelle, Y.**, (1968). Sur la rhéologie des solutions concentrées de carbohydrates macromoléculaires. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Strasbourg.
- Néné Bi, S. A., Traoré F., Soro T. Y., & Souza A.** (2009). Etudes phytochimique et pharmacologique de *Bridelia ferruginea* benth (*euphorbiaceae*) sur la motricité du *taenia coli* de cobaye. *Afrique Science*, 05(2) pp 305 – 320, ISSN 1813-548X.
- Noumi E.** (1984). Les plantes à épices, condiments et à aromates du Cameroun. *Thèse de Docteur de spécialité en Sciences biologiques ; option ethnobotanique*. Université de Yaoundé pp128-164.
- Nguegang P. A.**, 2008. L’agriculture urbaine et péri-urbaine à Yaoundé : analyse multifonctionnelle d’une activité montante en économie de survie. Thèse de doctorat : Ecole Interfacultaire de Bioingénieurs, Faculté des Sciences de l’Université Libre de Bruxelles (Belgique). 189p.
- Paseephol T., Small D., & Sherkat F.** (2007). Process optimization for fractionating Jerusalem artichoke fructans with ethanol using response surface methodology. *Food Chemistry*, 104, 73-80.
- Perlin A. S. (1951).** *Cereal Chem.* 28, 382. In the Introduction to Polysaccharids Chemistry in the: Danishefky Royl. Whistler and F.A Bettelheim (1970) .Carbohydrates Chemistry and Biochemistry 2nd edition Vol.2A (1970) editors: Word Pigmon and Derec Harton Academic Press, New-York and London.
- Perry, R.H., Green, D.W., & Maloney, J.O.** (1984). Perry’s Chemical Engineerings’ Handbook; McGraw Hill: New York.
- Phillips G. O., Wedlock D. J., & Williams P. A.** (1992: Gums and Stabilisers for food Industry, Pergamon Press, Oxford (Vol.2), pp. 137-161.
- Pignon F., Magnin A. & Piau J. M.** (1998). Thixotropic behavior of clay dispersion: Combinations of scattering and rheometric techniques. *J. Rheology*, 42 (6), 1349-1373.
- Pinckney A. J., Greenaway W.T., & Zeleny L.** (1957). Further developments in the sedimentation test for wheat quality. *Cereal Chem.* 34, 16-25.

- Ress D. A., Morris E.R., Thom D., and Madden J. K. (1982).** Shapes and interactions of carbohydrate chains. In: Aspinal G.O. (ed) / The polysaccharids, *Academic Press, New York. (Vol. 1), pp 195-290.*
- Rendelman, J. A. (1978).** *Food Chem.*, 3, 127-162. In De Paula, R.C.M., & Rodrigues, J.F. (1995). Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *Anacardium occidentale L.* *Carbohydrate Polymers*, 26, 171-181.
- Ribotta, P. D., Perez, G. T., Leon, A. E., & Anon, M. C. (2004).** Effect of emulsifier and guar gum on micro structural, rheological and baking performance of frozen bread dough. *Food Hydrocolloids*, 18, 305-313.
- Rinaudo M. (2001).** Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. *Food Hydrocolloids*, 15, 433 – 440.
- Rinaudo M. (1994).** Structures, properties and functions. *Food Hydrocolloids*. Edited by Nishinari K. and Doi E., Plenum Press, New York.
- Rocheffort W.E and Middleman S. (1987).** Rheology of Xanthan Gum: salt, temperature and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, 31(4), 337-369.
- Rodd A. B., Dunstan D. E, & Boger D.V. (2000).** Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers* 42, 159–174
- Ron H. C. & Weei Y. C. (2001).** Rheological properties of the water-soluble mucilage of a green laver, *Monostroma nitidum*. *Journal of Applied phycology* 13, 481-488.
- Rossel, C. M., Rojas, J. A., & Benedito de Barber, C. (2001b).** Influence of hydrocolloids on dough rheology and bread quality. *Food hydrocolloids*, 15, 75-81.
- Rotsch, A. (1954).** Chemische und backtechnische Untersuchungen an kunstlichen teigen. *Brot und Gebaeck*, 8, 129. In Kim J. C. & De Ruiter D. (1978), Bread from non-wheat flour. *Food Technology*, 22, 55-66.
- Roudier A. (1954):** Introduction to Polysaccharids Chemistry *Assoc. Tech. Ind. Papetière Bull.*, 2, 53. In the: Danishefky Royl. Whistler and F.A Bettelheim (1970). Carbohydrates Chemistry and Biochemistry *2nd edition Vol.2A* (1970) editors: Word Pigmon and Derec Harton Academic Press, New-York and London.
- Rotureau E. (2005).** Dextranes amphiphiles: adsorption aux interfaces liquide / liquide et application à la stabilisation d'émulsions. Thèse de Doctorat I.N.P.L., Nancy, France. In : Sagou S. J. P., (2008). Influence des cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques

du carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé. Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique de Lorraine, 168p

Sagou S. J. P., (2008). Influence des cations métalliques sur les propriétés physico-chimiques du carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé. Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique de Lorraine, 168p.

Saidou, Ndjouenkeu R., Tchatchueng J. B. & Ali A. 2008. Caractérisation physico-chimique et fonctionnelle des gommés hydrocolloïdes de quelques légumes locaux. *Communication présentée à la conférence internationale sur : la Nutrition et les Produits Naturels du 12 – 14 Novembre 2008 à Yaoundé-Cameroun.*

Samil Kök, M., Hill, S.E., & Mitchell, J. R. (1999). A comparison of the rheological behavior of the crude and refined locust bean gum preparation during thermal processing. *Carbohydrate Polymer*, 38, 261-265.

Sanderson G. R. (1981). Polysaccharids in foods. *Food Technol*, 35 (7), 50-57, 83.

Sandjo L. P, Simo I. K, Kuete V, Hannewald P, Yemloul M, Rincheval V, Ngadjui B. T, Kirsch G, Couty F, Schneider S. (2009). Triumfettosterol and Triumfettosaponin, a New (Fatty Acyl)-Substituted Steroid and a Triterpenoid 'Dimer' Bis(beta-D-glucopyranosyl) Ester from the Leaves of Wild *Triumfetta cordifolia* A. RICH. (Tiliaceae). *Helv Chim Acta* 92(9), 1748-1759.

Schramm G. (2000). A practical approach to rheological and rheometry. 2nd Edition, Gebrueder Haake GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 285p.

Sighu, J. P. S., & Bawa, A. S. (2002). Dough characteristics and baking studies of wheat flour fortified with xanthan gum. *International Journal of Food Properties*, 5, 1-11.

Singh V., Srivastava V., Pandey M., Sethi R., & Sanghi R. (2002). *Ipomea turpethum* seeds: a potential source of commercial gum. *Carbohydrate Polymers*, 51, 357-359.

Singh V., Srivastava V., Pandey M., Sethi R., & Sanghi R. (2003). A non-ionic water-soluble seed gum from *Ipomea campanulata*. *Carbohydrate Polymers*, 74, 40-44.

Stevens J.M.C. (1990). Légumes traditionnels du Cameroun : Etude agro Botanique Division de phytotaxonomie. Université Agronomique de Wageningen, Pays bas 262p.

Sittikijyothin W., Torres D. & Gonçalves M. P. (2005). Modelling the rheological behavior of galactomannan aqueous solutions. *Carbohydr. Polymer.*, 59 (3), 339-350.

Shalini, K. G., & Laxmi, A. (2007). Influence of additives on rheological characteristics of whole wheat dough and quality of chapatti (Indian unleavened flat bread). *Part I- Hydrocolloids, Food Hydrocolloids*, 21, 119-117.

- Tavakolipour, H., & Kalbasi-Ashtari, A.** (2007). Influence of gum on dough properties and flat bread quality of two Persian wheat varieties. *Journal of Food Process Engineering*, 30, 74-87.
- In Kohajdova Z. & Karovicova J. 2009. Application of hydrocolloids as baking improvers. *Chemical Papers*, 63 (1), 26-38.
- Timell T. E. (1965).** *Methods Carbohydr. Chem.* 1, 301. In the: Introduction to Polysaccharids Chemistry in the: Danishefky Royle. Whistler and F.A Bettelheim (1970) .Carbohydrates Chemistry and Biochemistry 2nd edition Vol.2A (1970) editors: Word Pigmon and Derec Harton Academic Press, New-York and London.
- Tinland B., Rinaudo M.** (1989). Dependence of stiffness of the xanthan chain on the external salt concentration. *Macromolecules*, 22, 1863-1865.
- Toufeili I., Dagher S., Shadarevian S., Nouredine A., Sarakbi M., & Farran M. T.** (1994). Formulation of gluten-free pocket-type flat breads: optimization of methylcellulose, gum Arabic and egg albumen levels by response surface methodology. *Cereal Chem.* 71 (6), 594-601.
- Trachtenberg, S., & Mayer, A. M.** (1982). *Phytochemistry*, 21, 2835-2843.
- Toufeili, I., Dagher, S., Shadarevian, S., Noureddine, A., Sarakbi, M., & Farran, M. T.** (1994). Formulation of gluten-free pocket-type flat bread, Optimization of methylcellulose, gum-arabic and egg-albumin levels by response surface methodology. *Cereal Chemistry*, 71, 594-601
- UICPA** (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) (1979). Méthodes d'analyse des matières grasses. 6ème éd.. Paris (France).
- Ullmann G.** (1983). Etude de la structure et de la biosynthèse d'un exsudat naturel de plante d'importance industrielle : la gomme arabique d'*Acacia senegal*. *Thèse de Doctorat-Ingénieur*, CERMAV, Université Scientifique et médicale de Grenoble, 223p.
- Uzomah A. & Ahiligwo R. N.** (1999). Studies on the rheological properties and functional potentials of achi (*Brachystegia eurycoma*) and ogbono (*Irvengia gabonensis*) seed gums. *Food Chemistry*, 67, 217-222.
- Vandana S., Vasundhara S., Meenakshi P., Rupali S., & Rashmi S.** (2003). *Ipomea turpethum* seeds: a potential source of commercial gum. *Carbohydrate Polymers* (51), 357-359.
- Vinogradov, G. V., & Malkin, A. Ya.** (1980). Rheology of Polymer, viscoelasticity and flow of polymer, Moscow: Mir (pp. 105-121).
- Vinod V.T.P., Sashidhar R.B., Suresh K. I., Rama Rao B., Vijaya Saradhi U.V.R. & Prabhakar Rao T.** (2008). Morphological, physico-chemical and structural

- characterization of gum kondagoku (*Cochlospermum gossypium*): A tree gum from India. *Food Hydrocolloids*, 22, 899-915.
- Walker B.** (1984). Gums and Stabilisers in food formulations. In: Phillips G. O., Wedlock D. J., Williams P. A. (eds) : Gums and Stabilisers for food Industry, Pergamon Press, Oxford (V.2), pp. 137-161.
- Watts B. M., Ylimaki G. L., Jeffery L.E and Elias L.G.** (1991). Méthodes de base pour l'évaluation sensorielle des aliments. CRDI, CP 8500, Ottawa, Ontario, Canada, K1G, 3H9. 159p.
- Wielinga, W. C.** (2000). Galactomannans. In G.O. Phillips & P.A. Williams (Eds.), Handbook of hydrocolloids. USA: Woodhead Publishing Limited.
- Wilham C. A., Dimler R. J., & Senti F. R.** (1959). A note on the effect of neutral polysaccharides on dough mixing properties. *Cereal Chem.* 36, 558-563.
- Winter H., Urakawa H. & kajiwara K.** (2002). Analysis of linear viscoelasticity of a cross-linking polymer at the gel point. *Journal of rheology*, 30, 367 – 382.
- Whistler, R.L., & BeMiller, J.N.** (1993). Industrial gums: Polysaccharides and their derivatives (3rd ed). *San Diego: Academic Press.*
- Xiaojuan X., Wei L. & Lina Z.** (2006). Rheological behavior of *Aeromonas* gums in aqueous solutions; *Food Hydrocolloids*, 20, 723-729.
- Yamazaki, E., Kurita, O., & Matsumura Y.** (2008). Hydrocolloid from leaves of *corchorus olitorius* and its synergistic effect on k- carrageenan gel strength. *Food hydrocolloids*, 22, 819-825.
- Yamazaki, E., Kurita, O., & Matsumura Y.** (2009). High viscosity of hydrocolloid from leaves of *corchorus olitorius* L. *Food hydrocolloids*, 23, 655-660.
- Yaseen E. I., Herald T.J., Aramouni F. M., & Alavi S.** (2005). Rheological properties of selected gum solutions. *Food Research International*, 38, 111-119.
- Youdom Z. F.** (1994) Etude des traitements traditionnels des légumes-feuilles de Ngaoundéré. Mémoire d'ingénieur des travaux. ENSIAAC Centre Universitaire de Ngaoundéré 62p.
- Walker B.** (1984). Gums and stabilisers in food formulations. In: Philip G. O., Wedlock D. J., Williams P. A. (eds.): Gums and Stabilisers for the food Industry, Pergmon Press, Oxford (Vol 2) , pp. 137-161.
- Whitcomb P. J. & Makosko C.W.** (1978). Rheology of Xanthan gum. *Journal of Rheology*, 22(5), 493-505 (1978).
- Wolff, J.P.** (1968) Manuel d'analyse des corps gras. Azoulay, éditeur, Paris. 519p.

ANNEXES

Annexe1: Fiche d'analyses sensorielles

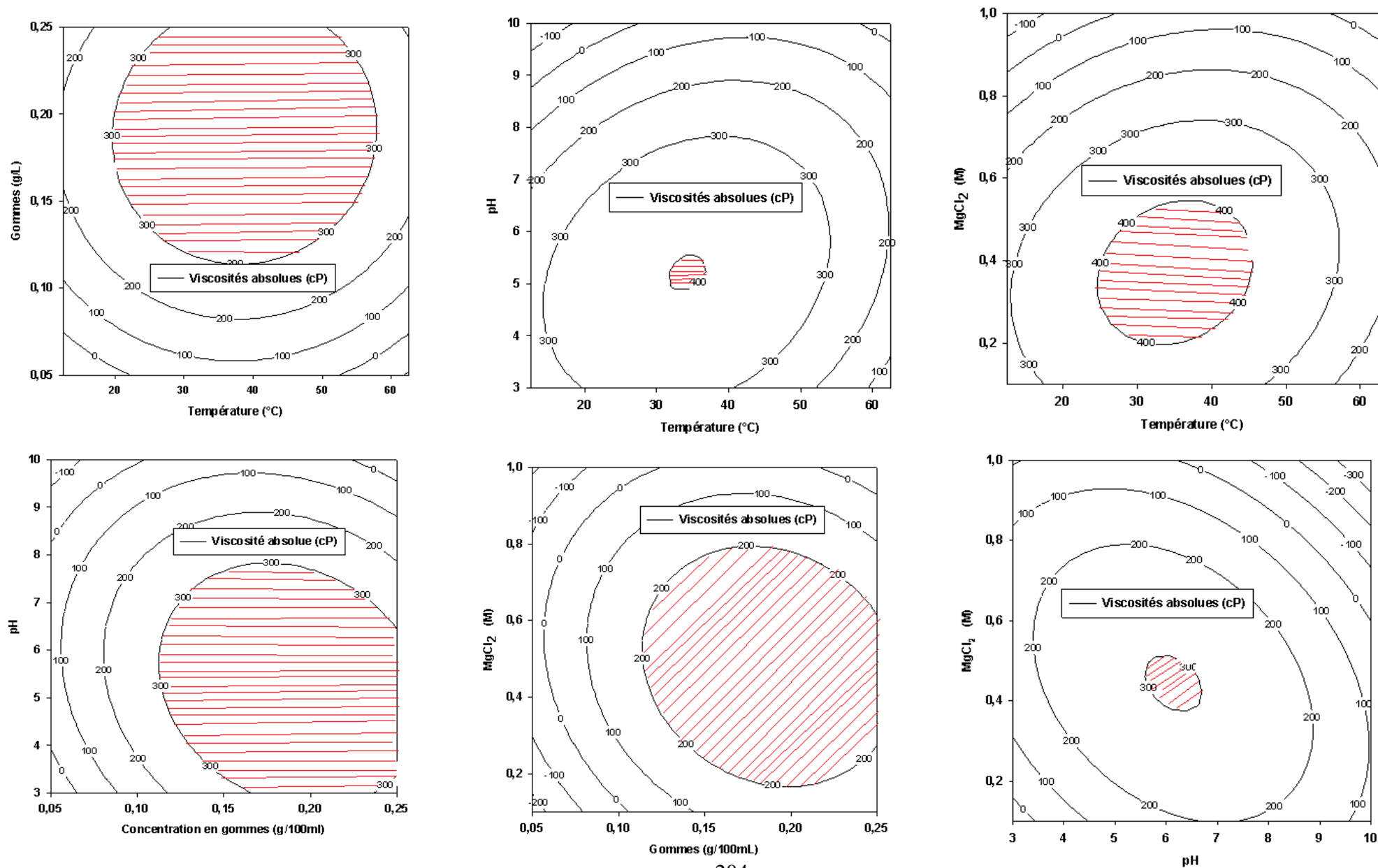
N°

Quatre échantillons de beignets **A, B, C et D** vous sont présentés. Il vous est demandé de les tester et de les classer dans l'ordre croissant pour chaque caractéristique indiquée dans le tableau suivant.

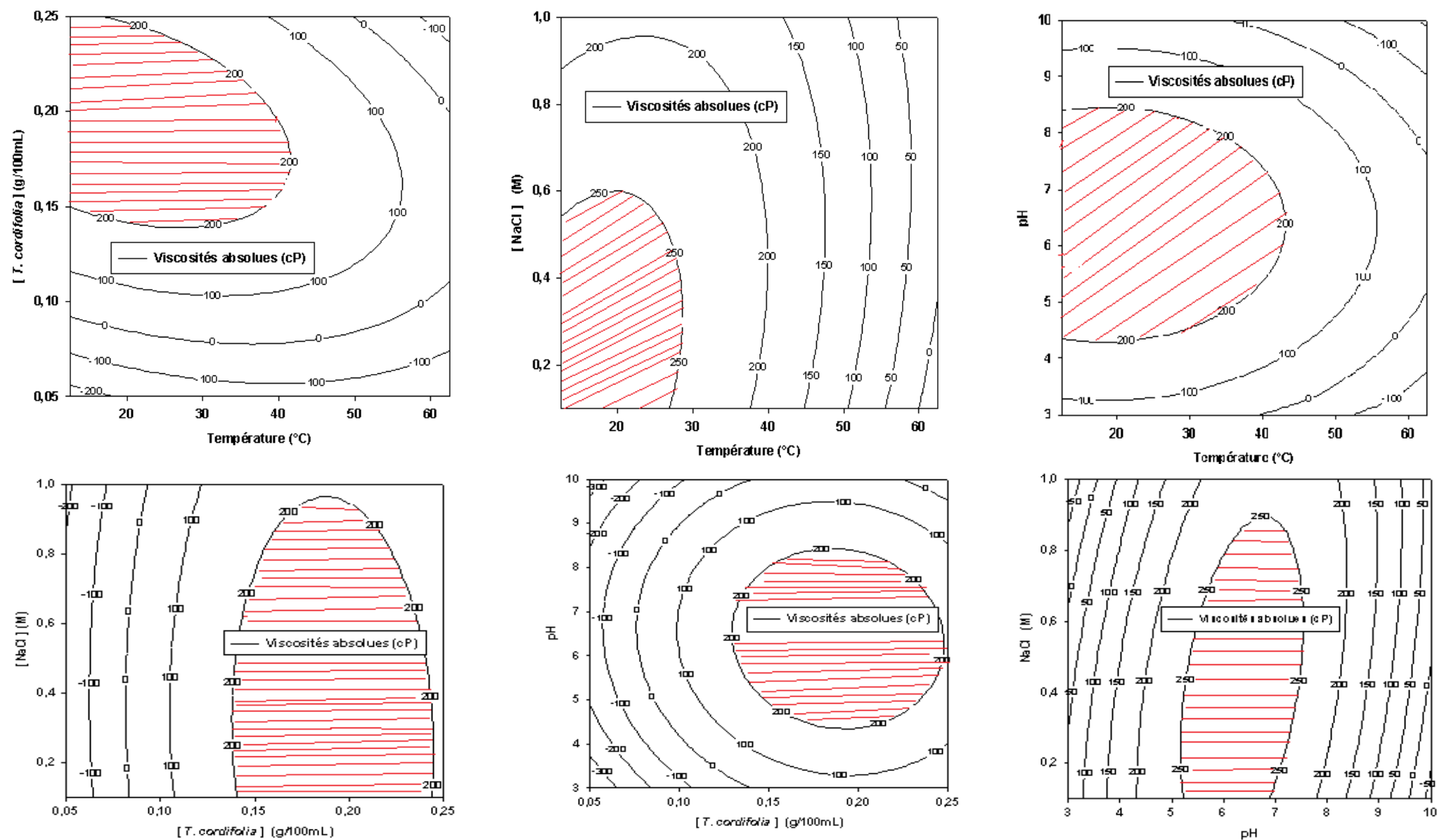
Par exemple pour « la tendreté aux doigts » : **le chiffre 1** indiquera le moins tendre aux doigts et **le chiffre 4** le plus tendre aux doigts.

Echantillons beignets Caractéristiques	A	B	C	D
Tendreté aux doigts				
Caractère huileux aux doigts				
Caractère craquant à la main				
Caractère craquant à la bouche				
Résistance à la mastication				
Caractère huileux dans la bouche				
Saveur sucrée				
Saveur salée				
Préférence				

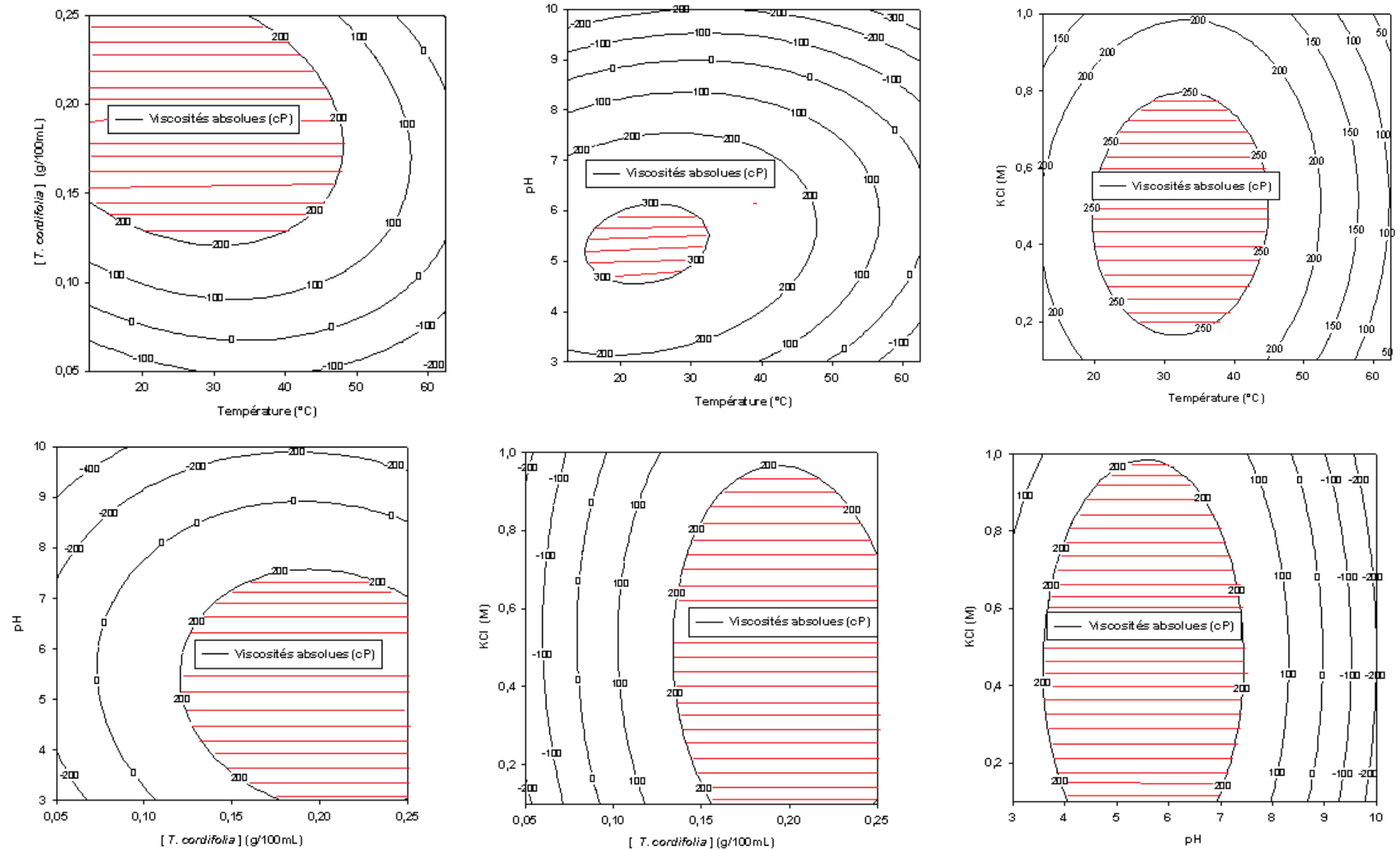
Annexe2 : Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de *T. cordifolia* en solutions salines de $MgCl_2$



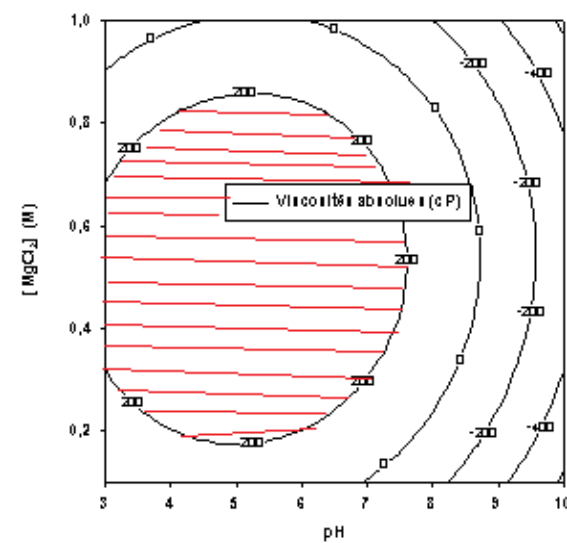
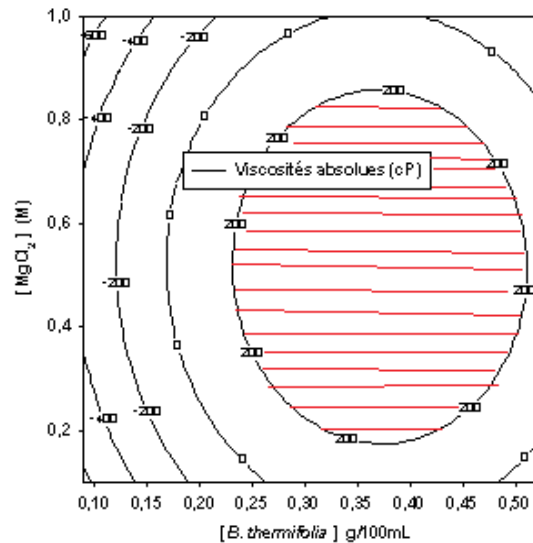
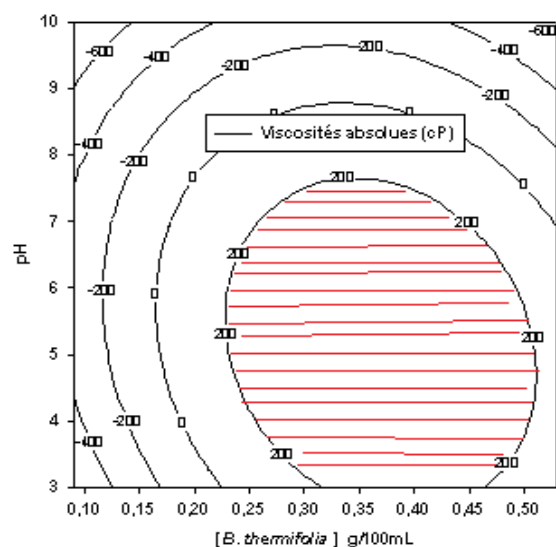
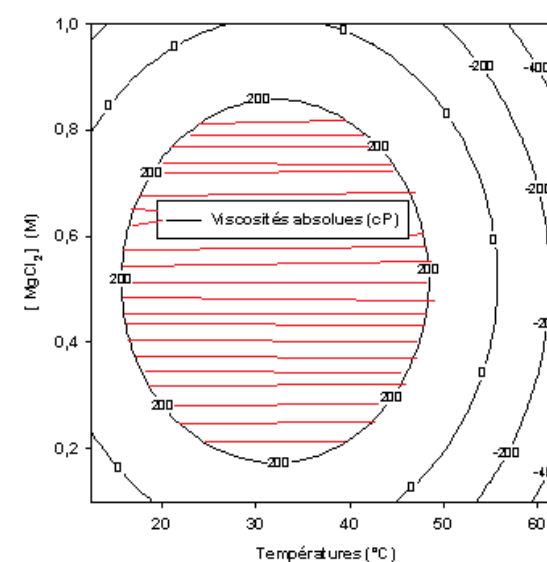
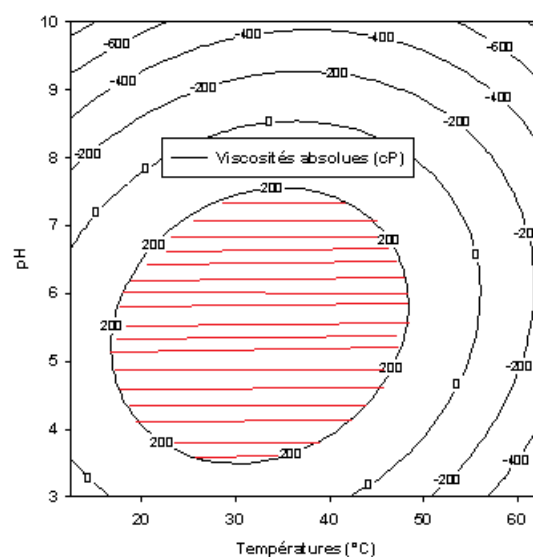
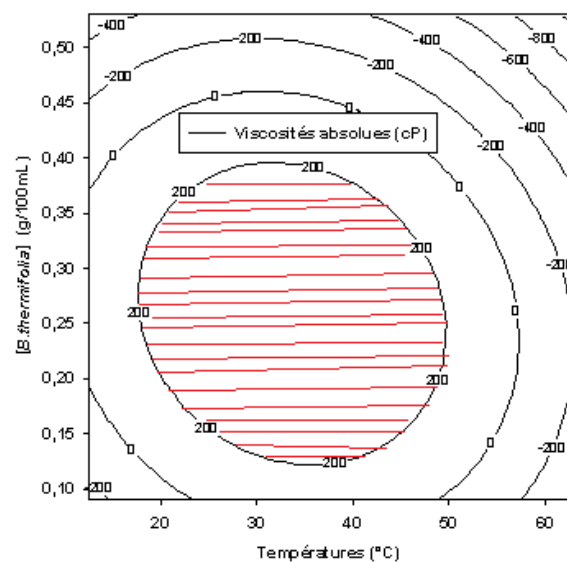
Annexe 3: Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommés de *T. cordifolia* en solutions salines de NaCl



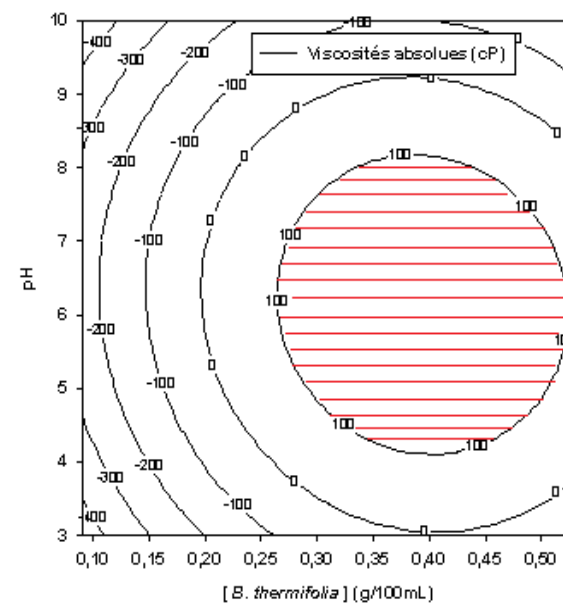
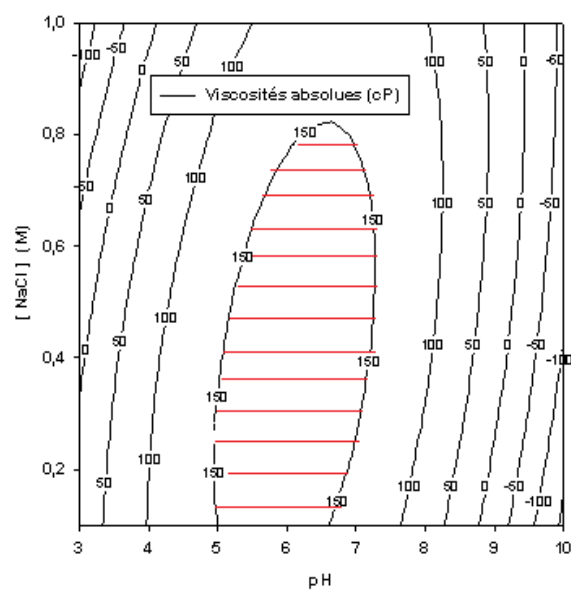
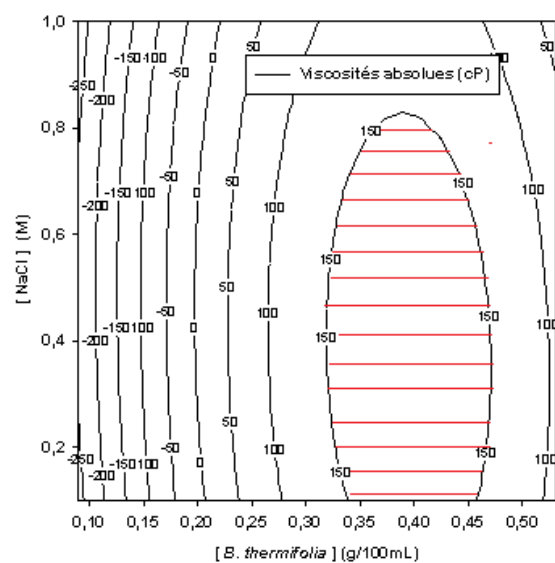
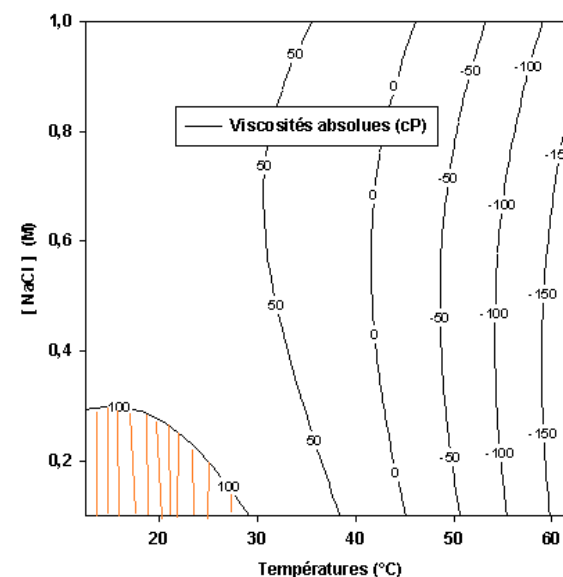
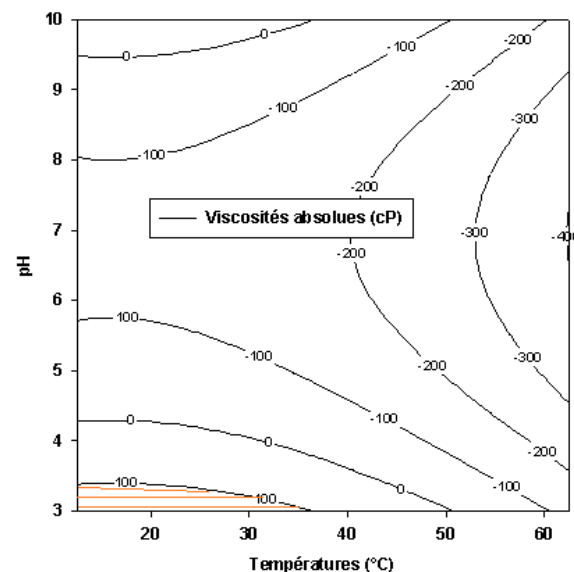
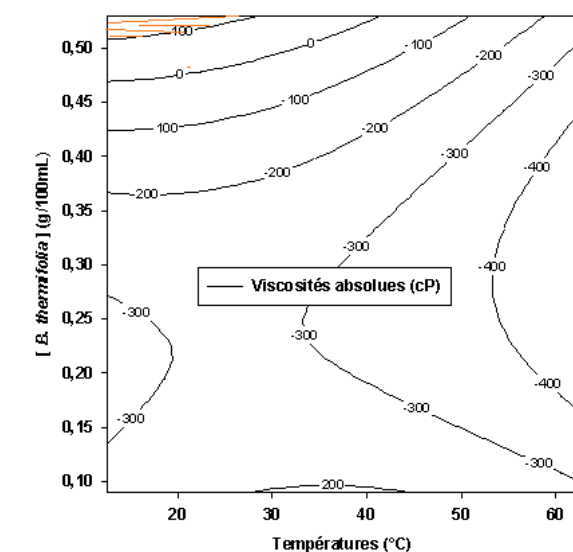
Annexe 4: Courbes d'isorréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de *T. cordifolia* en solutions salines de KCl



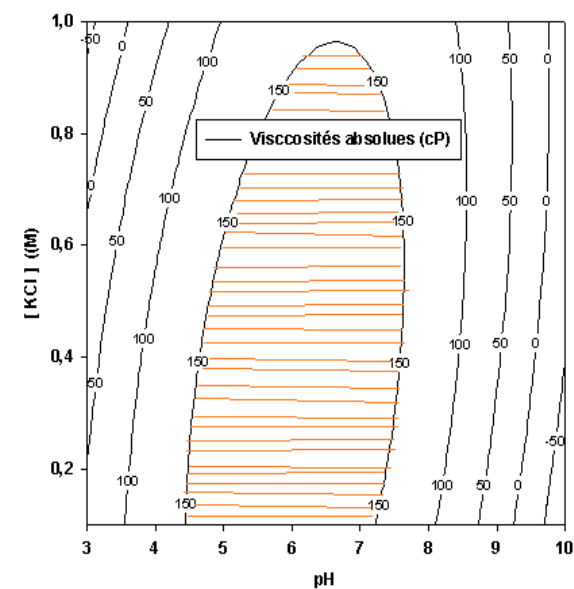
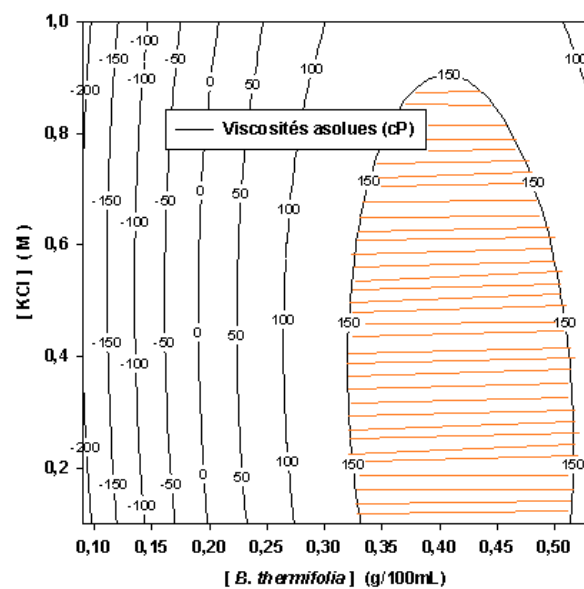
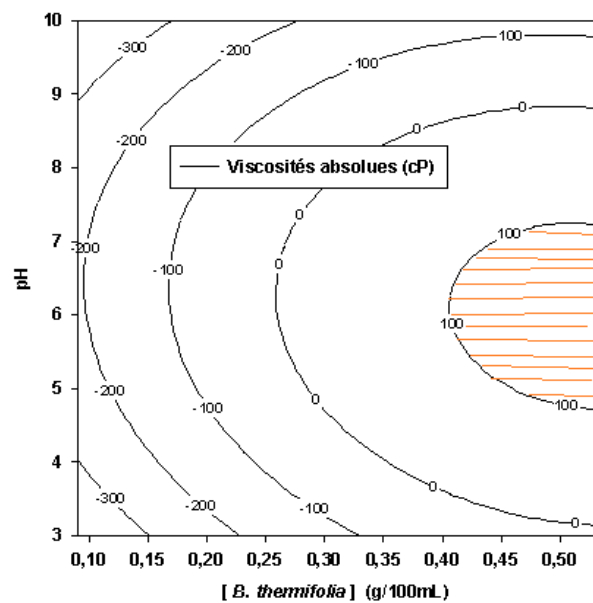
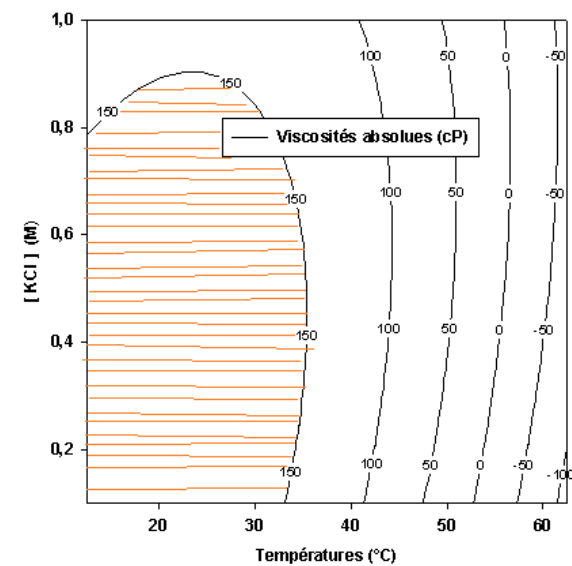
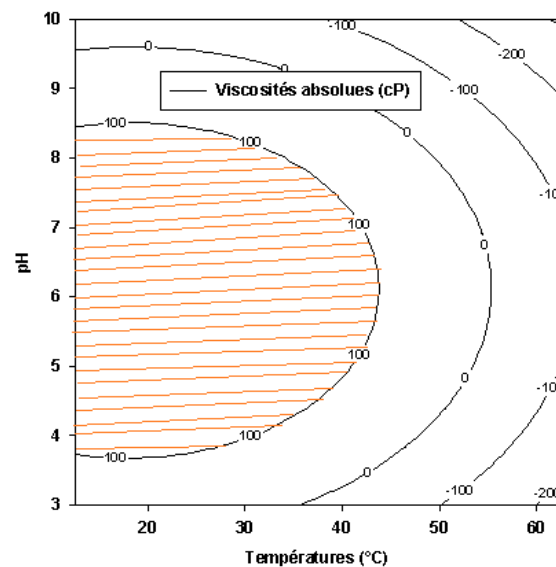
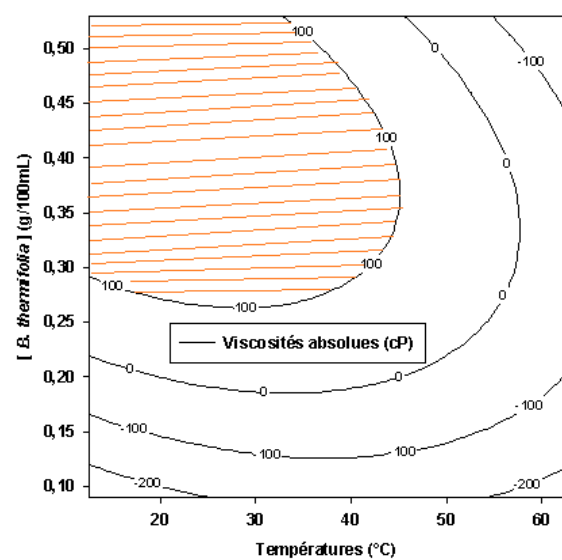
Annexe 5 : Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de *B. thermifolia* en solutions salines de $MgCl_2$



Annexe 6: Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommés de *B. thermifolia* en solutions salines de NaCl



Annexe 7: Courbes d'isoréponses montrant l'influence des différentes interactions du premier ordre (dans les conditions optimales) sur la viscosité des gommes de *B. thermifolia* en solutions salines de KCl



PUBLICATIONS DANS LES REVUES

Saidou Clément; Tchatchueng Jean Bosco; Ndjouenkeu, Robert; and Roux, Denis CD (2011). "Extraction and partial characterisation of hydrocolloid gums from some african legumes," *International Journal of Food Engineering*: Vol. 7: Iss. 3, Article 15.

Clément Saidou, Robert Ndjouenkeu, Denis CD Roux, Jean Bosco Tchatchueng, Alain Heyraud & Nadia El Kissi (2012). Effect of drying conditions on rheological properties of hydrocolloids gums from *Triumfetta cordifolia* and *Bridelia thermifolia* barks. Accepté pour publication à: *Food Science and Nutrition*, ID : 2700327

CONFERENCES

Saidou, Ndjouenkeu R., Tchatchueng J. B. & Ali A. 2008. Caractérisation physico-chimique et fonctionnelle des gommages hydrocolloïdes de quelques légumes locaux. *Communication présentée à la conférence internationale sur : la Nutrition et les Produits Naturels du 12 – 14 Novembre 2008 à Yaoundé-Cameroun*

Saidou, Jean Bosco Tchatchueng, Robert Ndjouenkeu, Denis CD Roux & Ahmed Ali (2009). Extraction and partial characterisation of hydrocolloïdes gums from some African legumes. *Communication présentée à : - « the International Symposium on Food Rheology and Structure » du 22- 25 juin 2009 en Suisse.*

Clément Saidou, Robert Ndjouenkeu, Jean Bosco Tchatchueng, Denis CD Roux, Alain Heyraud & Nadia El Kissi (2012). Effect of drying conditions on rheological properties of hydrocolloids gums from *Triumfetta cordifolia* and *Bridelia thermifolia* barks. - « *European Federation of Food Science and Technology* » Poster presented to 20 - 23 November 2012, *Le Corum Montpellier, France.*